This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

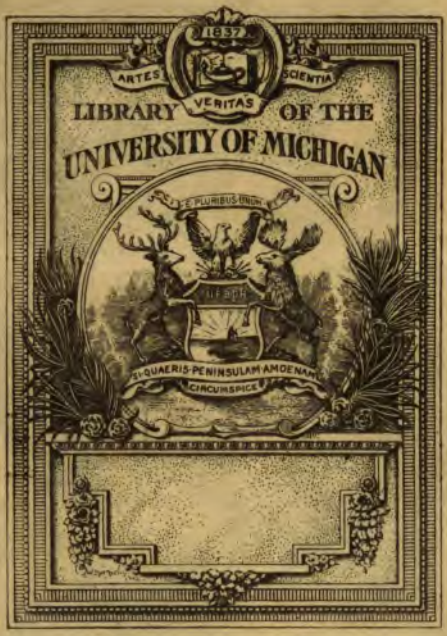
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

QC
173
.S795

Prinzipien

der

Atomdynamik

Von

Dr. Johannes Stark

Professor der Physik an der Technischen Hochschule Aachen.

II. Teil

Die elementare Strahlung

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1911

Die

elementare Strahlung

Von

Dr. J. Stark

Professor der Physik an der Technischen Hochschule Aachen.

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1911

Copyright 1911 by S. Hirzel, Leipzig.

Vorwort.

Gemäß den bis jetzt angewandten Arten der Forschung und Darstellung lassen sich die optischen Erscheinungen in zwei Gruppen teilen. Die erste, die Dynamik der optischen Medien, umfaßt die Beobachtungen, welche wir über das Verhalten des Lichtes an endlichen Weg-, Flächen- und Raumstücken machen; zum Zweck ihrer systematischen Darstellung betrachten wir das Licht als eine Wellenbewegung, geben die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und den Absorptionsindex einer Wellenlänge für ein optisches Medium, d. h. für einen Raum an, der mit einer bestimmten Materie erfüllt ist; den materiefreien Raum, in dem sich Licht fortpflanzen kann, fassen wir ebenfalls als ein Medium auf und nennen ihn Lichtäther.

Zwar sind wir uns bewußt, daß sich die Materie aus trennbaren Individuen aufbaut, und zur Erklärung der Dispersion des Lichtes in materiellen Medien nehmen wir das Vorhandensein von individuellen Resonatoren in ihnen an, welche auf ausgezeichnete Wellenlängen ansprechen; indes können wir zur Darstellung einer großen Anzahl von unseren optischen Beobachtungen die materiellen Medien als kontinuierlich behandeln. Und die gleiche Eigenschaft schreiben wir dem Lichtäther zu; ja viele Physiker gehen so weit, diesen für kontinuierlich bis in beliebig kleinen Raumelementen zu halten.

Die Annahme der Kontinuität der optischen Medien und die Annahme der wellenhaften Struktur des Lichtes ermöglichen uns,

232995

die optischen Vorgänge, die wir an endlichen Dimensionen der optischen Medien in endlichen Zeiten beobachten, in mathematischer Sprache durch kontinuierliche Funktionen der Koordinaten des Raumes und der Zeit darzustellen oder auch graphisch durch geometrische Konstruktionen zu beschreiben. Das System der optischen Erscheinungen, welche in dieser Weise zu erforschen und zu beschreiben sind, ist der Inhalt der geometrischen Optik.

Eine wichtige Erweiterung hat die mediumdynamische Optik durch die Einführung des Temperaturbegriffes erfahren. Die Zusammenordnung von Emission, Absorption und Temperatur eines materiellen Aggregates, die Verknüpfung der schwarzen Gesamtstrahlung mit der Temperatur, die Darstellung der spektralen Intensitätsverteilung des schwarzen Körpers und die experimentelle Bestätigung dieser Theoreme hat einen Zweig der mediumdynamischen Optik geschaffen, der hinsichtlich theoretischer und experimenteller Durcharbeitung der geometrischen Optik sich an die Seite stellen darf. Daß diese thermodynamische Optik zur Optik der Medien und Aggregate zu rechnen ist, folgt allein aus der Anwendung des Temperaturbegriffes; denn dieser bezieht sich auf den Zustand eines Aggregates, auf die ungeordnete Verteilung von Energie auf eine große Anzahl von Elementen.

Sowohl dank der Anwendung mathematischer Technik als auch dank der Vermehrung und weitgehenden Durchbildung der physikalischen Instrumente und Methoden hat die Dynamik optischer Medien die ebenso eingehende wie ausgedehnte Entwicklung gefunden, die wir mit Recht bewundern. Und auch derjenige, welcher in der mediumdynamischen Behandlung optischer Probleme nicht die allein mögliche oder zulässige Denkweise erblickt, wird die gewaltigen Leistungen der mediumdynamischen Optik anerkennen und sich selber ihrer Methoden da bedienen, wo die Voraussetzungen ihrer Anwendbarkeit gegeben sind.

Gegenüber diesem ungehemmten sowohl in die Höhe wie in die Breite gehenden Wachstum der mediumdynamischen Optik ist die Erforschung und systematische Darstellung der zweiten Hauptgruppe optischer Erscheinungen, die atomdynamische

Optik oder die Lehre von der elementaren Strahlung, so sehr zurückgeblieben, daß sie leicht neben jener übersehen wird. Auch in den besten optischen Lehrbüchern erscheint sie nur als ein kümmerliches Anhängsel der Mediumdynamik oder ist zwischen die Kapitel der geometrischen und thermodynamischen Optik in zusammenhanglosen Stücken zerstreut. Um sie zur Entwicklung zu bringen, ist es zunächst notwendig, ihr Gebiet abzugrenzen, die bereits in Kultur genommenen Teile überschauend und ordnend zu beschreiben und Zusammenhänge zwischen ihnen aufzusuchen.

Die elementare Strahlung umfaßt die Gruppe derjenigen optischen Erscheinungen, in welchen die Eigenart eines elementaren elektromagnetischen Oszillators sich charakterisiert oder die elektromagnetische Energie an einem einzelnen elementaren Oszillator in den angrenzenden Raum emittiert oder aus ihm absorbiert wird. Unter einem elementaren elektromagnetischen Oszillator verstehen wir dabei ein einzelnes elektrisches Quantum, das für sich allein oder in einer bestimmten Koppelung mit anderen Quanten innerhalb des Verbandes eines chemischen Individuums oszillatorische elektromagnetische Energie an sich umzusetzen vermag.

Es liegt auf der Hand, daß dem experimentellen Vordringen in das Gebiet der optischen Atomdynamik sich große Schwierigkeiten in den Weg stellen; denn unsere Beobachtungen müssen notgedrungen, wenigstens bis jetzt, an endlichen Aggregaten von optischen Oszillatoren erfolgen und nur in sehr wenigen Fällen können wir eine an dem Aggregat beobachtete Größe dem einzelnen Oszillator selber zuordnen; in den meisten Fällen müssen wir auf der Basis der endlichen Beobachtung eine Hypothese über den ihr zugrunde liegenden elementaren Vorgang konstruieren und fast in allen Fällen treten hierbei mehrere Hypothesen in Wettbewerb.

Neben diese Schwierigkeit in experimenteller Hinsicht tritt als weiterer erschwerender Umstand, daß sich elementare optische Vorgänge wahrscheinlich nicht mit der mathematischen Technik der Mediumdynamik beschreiben lassen. Man sollte dies verstehen und deswegen die atomdynamische Optik wissenschaftlich nicht

niedriger als die mediumdynamische Optik einschätzen, ebensowenig als man die organische Chemie nicht etwa deswegen für inexakt und minderwertig hält, weil sie sich nicht mathematischer Formeln zur Darstellung des Systems der Kohlenstoffverbindungen bedient.

Es ist unter diesen Umständen zu verstehen, warum die atomdynamische Optik selbst in einem halben Jahrhundert sich kaum über die ersten Anfänge hinaus entwickelte. Zwar ein Ansatz hierzu wurde bereits von Kirchhoff und Bunsen durch die Feststellung gegeben, daß den chemischen Elementen charakteristische Linienspektra zuzuordnen sind; nahm man darum die Hypothese des chemischen Atoms an, so hatte man in den Linienspektren ein Charakteristikum elementarer optischer Oszillatoren zu erblicken. Indes hatten die Chemiker und lange Zeit hindurch keinen Anlaß, über jene Feststellung hinauszugehen, und auch die mehr und mehr sich befestigende Erkenntnis, daß chemische Verbindungen durch Zuordnung von Bandenspektren charakterisiert werden, vermochte weder die Chemiker noch auch die Physiker anzuregen, der Frage nach den Trägern der Spektra weiter nachzugehen. Noch weniger als der Chemiker war der Physiker gezwungen, sich mit der elementaren Strahlung zu beschäftigen; zur Erklärung der Dispersion des Lichtes genügte ihm trotz ihrer Unbestimmtheit die Annahme von optischen Resonatoren in den materiellen Körpern, und Erscheinungen, welche ihn zu Untersuchungen über elementare optische Vorgänge hätten anregen können, waren noch nicht bekannt oder noch nicht eingehend analysiert.

Diese Sachlage hat sich indes ungefähr im vergangenen Jahrzehnt ebenso rasch als durchgreifend geändert sowohl für den Physiker als auch für den Chemiker; beide haben nunmehr gleich viel Anlaß und gleich viel Interesse, die atomdynamische Optik auszubauen.

Einerseits dürfen wir es heute als sichergestellt betrachten, daß das Licht eine Form elektromagnetischer Energie ist; wenn darum auf seine Schwingungen in dem chemischen Atom etwas

anspricht, so muß dieses etwas ein in das chemische Atom eingebautes elektromagnetisches Feld sein. Andererseits haben die Physiker durch das Experiment die Tatsachen ermittelt, daß die positive und die negative Elektrizität atomistisch in einzelnen Quanten auftritt und daß in den chemischen Atomen unabtrennbare positive Quanten und außer ihnen negative Quanten vorkommen. Hieraus folgt ohne weiteres die Annahme, daß die Felder der elektrischen Quanten die elementaren optischen Oszillatoren in den chemischen Atomen sind.

Mit jenen Tatsachen und dieser Erkenntnis ist die Grundlage für die Erforschung der elektromagnetischen Struktur des chemischen Atoms gegeben. Ein Anreiz hierzu erwächst noch aus einer anderen Gruppe phänomenologischer Beobachtungen, nämlich aus dem Nachweis, daß sowohl bei den Serien wie bei den Bandenspektren die relative Anordnung der vorkommenden Frequenzen bestimmten von Element zu Element wiederkehrenden Gesetzmäßigkeiten folgt. Welche Dynamik der elementaren Oszillatoren drückt sich hierin aus? Welcher Unterschied besteht zwischen dem elementaren Oszillator des Serien- und demjenigen des Bandenspektrums?

Mit diesen Fragen verwuchsen sofort noch weitere Fragen auf Grund der Erfahrung, daß von den chemischen Atomen negative Elektronen abgetrennt werden können, nämlich die Fragen: Besitzt das positive Atomion ein anderes Spektrum als das neutrale Atom? Haben wir den negativen abtrennbaren Elektronen ein Spektrum zuzuordnen, das ihren Schwingungen relativ zu ihren Bindestellen im Atome entspricht? Warum verhalten sich Serienlinien im Magnetfeld und bei der Emission durch Kanalstrahlen prinzipiell verschieden voneinander?

Waren damit hinsichtlich der elektromagnetischen Struktur der chemischen Atome und der Dynamik ihrer optischen Oszillatoren bereits genügend viele Tatsachen und neue Fragen gegeben, welche der Entwicklung der atomdynamischen Optik Ansporn und Nahrung geben konnten, so führte zu derselben Zeit der Ausbau der thermodynamischen Optik auf die wichtige Frage nach dem

Integralgesetz der Änderung der Energie eines elementaren optischen Oszillators. Die Antwort, welche Planck mit seinem Elementargesetz auf diese Frage gab, war ebenso fremdartig wie erfolgreich in ihren Konsequenzen, so daß sie einerseits neuen Boden für den Ausbau der Atomdynamik lieferte, andererseits die Ahnung aufdämmern ließ, daß die Dynamik der elementaren optischen Oszillatoren eine Eigenart aufweist, welche nicht durch eine Übertragung unserer Kenntnis von den endlichen Oszillatoren begriffen werden kann. Und die Beunruhigung durch das Plancksche Elementargesetz wurde noch gesteigert durch die ihm bald folgende Einsteinsche Lichtzellenhypothese, welche auch der von dem einzelnen optischen Oszillator emittierten elementaren Lichtenergie eine Struktur zuweist, die ganz von derjenigen abweicht, welche bis jetzt allgemein angenommen ist.

Das ist der Stand der Forschung, welcher den Physiker heute veranlassen muß, die Lehre von der elementaren Strahlung als selbständigen Zweig der Optik darzustellen und zu entwickeln, die auf dem neuen Forschungsgebiet bereits gewonnenen Stellungen zu befestigen und von ihnen aus neue Laufgräben gegen die so schwer einnehmbare Festung, das chemische Atom, vorzutreiben.

Nun scheint es, als ob der Chemiker diesem Vordringen des Physikers passiv zuschauen kann, obwohl es den elementaren Baustein seiner Kunst zum Ziele hat; denn, könnte er sagen, das Innere der Atome hat mehr spekulatives Interesse, für das praktische Zusammenbauen der Atome zu Verbindungen kommt nicht das Innere, sondern jedenfalls in erster Linie die Beschaffenheit der Oberfläche des Atoms in Betracht, und für den Zweck des Auf- und Abbaus chemischer Verbindungen hat die chemische Valenzhypothese, sei es in ihrer einfachsten Form, sei es mit Hilfe von Zusatzhypothesen, bereits so viele Leistungen gezeitigt, daß sie das auch noch weiter tun wird. Es ist dies eine Auffassung, die man jedenfalls historisch begreifen kann. Für diejenigen Chemiker indes, welche die Natur der Kräfte, welche Atome zu Molekülen zusammenbinden, ergründen und hierbei einen Anschluß an die physikalische Forschung gewinnen wollen, hat die Ent-

wicklung der atomdynamischen Optik selbst dann Interesse, wenn sie die Ausdeutung des Atominnern als zu schwierig oder fernliegend oder zu hypothetisch den Physikern überlassen und sich auf die Beschreibung der Atomoberflächen und ihrer Verkettungen in Molekülen beschränken wollen. Denn nachdem das Vorkommen von positiven und negativen elektrischen Quanten sichergestellt ist, muß sich ein solcher Chemiker immerhin die Frage vorlegen, ob nicht zwischen den elektrischen Feldern dieser Quanten und den chemischen Valenzen der Atome ein Zusammenhang besteht, ob nicht vielleicht die Valenzkräfte rein elektrischer Natur sind. Und nimmt er dies an, so ergibt sich für ihn sofort die Folgerung, daß zwischen den chemischen Valenzen, der Art ihrer Sättigung, also zwischen den Elektronen an der Atomoberfläche und den optischen Eigenfrequenzen des Atoms in verschiedenen Verbindungen ein Zusammenhang bestehen und die Konstitution eines Moleküls in der Lage und Struktur eines bestimmten Spektrums zum Ausdruck kommen muß. Und diese Erkenntnis kann sich dann sogleich auf den sicheren Boden der Erfahrung stellen, daß die Bandenspektra charakteristisch für die Art der Bindung chemischer Valenzen sind.

Die Erforschung der Bandenspektra im Zusammenhang mit der Struktur der elektrochemischen Valenzfelder an der Atomoberfläche ist demnach dasjenige Teilgebiet der elementaren Strahlung, welches in erster Linie der weiteren Bearbeitung durch den Chemiker überlassen werden muß.

Gemäß dem so gekennzeichneten heutigen Stand der Forschung ist also das Bedürfnis nach einer zusammenfassenden Bearbeitung der Erscheinungen der elementaren Strahlung vorhanden sowohl im Interesse der Information über diesen jüngsten Zweig der physikalischen Wissenschaft als auch zum Zweck einer planmäßigen Weiterführung der Forschung nach prinzipiellen Gesichtspunkten. Und der Zustand des Materials für die Abfassung einer Schrift über die elementare Strahlung wie auch deren zeitgemäße Aufgabe schreiben eine bestimmte Art der Anlage einer solchen Schrift vor. Sie kann nicht eine lose Zusammenstellung von Auszügen aus einer großen Anzahl von Abhandlungen sein; das

Verzichten auf Auswahl und Ordnung des Materials nach leitenden Gesichtspunkten, freiwillig oder aus Mangel an Überblick, würde gleichbedeutend sein mit einem Verzicht auf Übersicht und auf wissenschaftliche Vertiefung; der damit gewonnene Vorteil der Objektivität wäre nur vorgeblich oder scheinbar. Denn eine solche Darstellung würde nicht der Gefahr entgehen, die Referate über die Originalarbeiten weniger nach ihrer prinzipiellen Bedeutung zu bemessen und zu würdigen als nach persönlichen Ansichten und Rücksichten des Verfassers; und ein solches Buch über spektralanalytische Dinge würde mehr einem abschreckend anwachsenden Schutthaufen von Steinen, Sand und Balken als einem planvoll angelegten Gebäude gleichen. Eine erste Schrift über die elementare Strahlung muß also, wenn sie ihrer Aufgabe gerecht werden soll, notwendig ordnende und leitende Ideen, und seien sie auch hypothetisch, in den Vordergrund treten lassen. Die Wahl dieser prinzipiellen Gesichtspunkte hängt naturgemäß von der Person des Verfassers ab, von seinem Urteil über ihre systematischen und heuristischen Leistungen. Daß so ein erstes Buch über die elementare Strahlung trotz steten Strebens nach Sachlichkeit eine persönliche Färbung erhält, mag man in unserer schablonisierenden Zeit besonders lästig empfinden; aber wer sich daran stößt, der muß wohl längere Zeit warten, bis die weitere Entwicklung der atomdynamischen Optik und ihre wiederholte Darstellung in Monographien eine unpersönliche Komposition eines Lehrbuchs abdestillieren haben lassen.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, mehreren Fachgenossen auch an dieser Stelle dafür verbindlich zu danken, daß sie die auf ihre Arbeiten bezüglichen Stellen der vorliegenden Schrift auf inhaltliche Richtigkeit der Wiedergabe prüften. Es sind das die Herren H. Deslandres, J. Elster, H. Geitel, H. A. Lorentz, F. Paschen, M. Planck, H. Rubens, C. Runge, W. Wien und P. Zeeman.

Aachen, August 1911.

Inhalt.

Seite

Vorwort V

I. Kapitel.

Prinzipien der elektromagnetischen Strahlung.

§ 1. Der endliche elektromagnetische Oszillator 1
§ 2. Elektrisches und magnetisches Feld der geordneten endlichen Strahlung 9
§ 3. Energiedichte, Strahlvektor, Bewegungsgröße und Masse der endlichen elektromagnetischen Welle 17
§ 4. Kräfte bei der Emission und Absorption der endlichen elektromagnetischen Strahlung 23
§ 5. Die elektromagnetische Natur des Lichtes 26
§ 6. Die vermutlichen elementaren Felder des Lichtumsatzes . . 35
§ 7. Probleme der elementaren Strahlung 38

II. Kapitel.

Strukturelle Charakteristik der optischen Frequenzen.

Serienspektrum.

§ 8. Systematik der optischen Eigenfrequenzen 42
§ 9. Die Balmersche Wasserstoffserie 43
§ 10. Das System der Serien 45
§ 11. Nichtformulierte Serienlinien 60
§ 12. Struktur von Serienlinien 62
§ 13. Schlüsse aus der Serienstruktur 65

Bandenspektrum.

§ 14. Das Deslandressche Bandensystem 72
(Vgl. Nachtrag zu § 14, S. 283).
§ 15. Nichtformulierte Bandenspektra 80
§ 16. Schlüsse aus der Bandenstruktur 81

Röntgenspektrum.

Seite
§ 17. Die optische Natur der Röntgenstrahlen 83
§ 18. Die kontinuierliche und linienhafte Röntgenstrahlung . . . 91

III. Kapitel.

Der elementare Träger und Sitz der Spektra.

Bandenspektrum.

§ 19. Hypothese über den elementaren Träger und Oszillator des Bandenspektrums 102
§ 20. Spektrale Lage der Bandenspektra 106
§ 21. Hypothese über die Koppelung von Bandenfrequenzen . . . 111
§ 22. Bandenspektra totaler Valenzfelder 115
§ 23. Intra- und intermolekulare Bandenspektra partieller Valenzfelder 123
§ 24. Struktureller Einfluß von benachbarten Radikalen und Molekülen auf Bandenspektra 127

Serienspektrum.

§ 25. Hypothese über die elementaren Träger der Serienspektra, Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen 131
§ 26. Hypothese über den elementaren Oszillator des Serienspektrums 142
§ 27. Zeeman-Effekt, Schwingungszentren der Serienlinien . . . 144

Besondere Arten optischer Frequenzen.

§ 28. Die Zentren der Röntgen- und γ-Strahlen 173
§ 29. Positive Ladungen als Strahlungszentren 176
§ 30. Die elementaren Oszillatoren des kontinuierlichen Spektrums 177

IV. Kapitel.

Der elementare Umsatz von Lichtenergie.

Serienspektrum.

§ 31. Hypothesen der stetigen und der quantenhaften Emission und Absorption 179
§ 32. Die Emission bewegter Intensität durch Kanalstrahlen . . . 181
§ 33. Die Emission ruhender Intensität infolge des Stoßes von Kathoden- und Kanalstrahlen 188
§ 34. Absorption und Fluoreszenz im Serienspektrum 193

Bandenspektrum.

Seite

§ 35. Die elementare Absorption im Bandenspektrum, lichtelektrischer Effekt 195
§ 36. Chemische Wirkungen des Lichtes 207
§ 37. Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Bandenspektrum . . . 213
§ 38. Emission im Bandenspektrum infolge des Stoßes von Kathoden- und Kanalstrahlen 227
§ 39. Einfluß benachbarter Radikale und Moleküle auf die Emission im Bandenspektrum 233

Röntgenspektrum.

§ 40. Emission der linienhaften und der kontinuierlichen Röntgenstrahlung durch den Stoß von Kathodenstrahlen 238
§ 41. Absorption der Röntgen- und γ-Strahlen, Emission schneller Kathodenstrahlen 246
§ 42. Zerstreuung und Fluoreszenz im Gebiete der Röntgenstrahlen 254

V. Kapitel

Struktur der elementaren Lichtenergie.

§ 43. Hypothese der elementaren Lichtwelle und Hypothese der Lichtzelle 259
§ 44. Verhältnis der zwei Hypothesen zu den Erfahrungen über die elementare Lichtabsorption 266
§ 45. Verhältnis der zwei Hypothesen zu den Beobachtungen über Dissymmetrien beim Lichtumsatz 275
§ 46. Verhältnis der zwei Hypothesen zu den Interferenzerscheinungen 279
§ 47. Erhaltung der Identität der sich fortpflanzenden Lichtenergie oder Fortpflanzung einer Deformation der den physikalischen Raum erfüllenden Energie? 283

Nachtrag zu § 14 (das Deslandressche Bandensystem) . . 285

I. Kapitel.

Prinzipien der elektromagnetischen Strahlung.

§ 1. Der endliche elektromagnetische Oszillator.

An dem Aufbau des elektrischen Feldes zwischen den Belegungen eines Kondensators beteiligen sich viele positive elektrische Quanten auf der positiven Belegung und ebenso viele negative Quanten auf der negativen Belegung. Aus diesem Grunde ist ein derartiges elektrisches Feld endlich (Atomdynamik I, 8).

Wird mit einer endlichen Sonde Punkt für Punkt die Stärke des elektrischen Feldes eines Kondensators bestimmt, so läßt sich dieses nach Richtung und Intensität räumlich kontinuierlich von Punkt zu Punkt beschreiben, etwa geometrisch durch Zeichnung der elektrischen Kraftlinien, welche von der positiven nach der negativen Belegung laufen. Aus diesem Grunde nennen wir ein derartiges endliches elektromagnetisches Feld geordnet. Wenn die Elektrizitätsmengen auf den Belegungen eines Kondensators während einer endlichen Zeit unbewegt relativ zueinander liegen und somit auch die Zahl und die Richtung ihrer Kraftlinien in einem endlichen Teil ihres elektrischen Feldes während derselben endlichen Zeit ungeändert bleiben, so nennen wir das elektrische Feld während dieser Zeit statisch. In Fig. 1 ist das endliche geordnete elektrostatische Feld zwischen zwei zylindrischen, an den Enden abgerundeten Belegungen in dem Schnitt durch ihre Symmetrieachse durch die gestrichelten Kraftlinien dargestelit.

In dem elektrostatischen Feld zwischen den Belegungen eines Kondensators ist die Energie in elektrischer Form in einer Menge

U_e verteilt, welche sich durch Angabe der Elektrizitätsmengen $\pm E$ auf den Belegungen oder der Spannungsdifferenz V zwischen diesen und einer ihre relative Lage beschreibenden Konstante C $\left(\text{Kapazität } C = \frac{E}{V}\right)$ des Kondensators beschreiben läßt (A I, 95), und zwar ist $U_e = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{1}{2} EV$. Herrscht in einem endlichen Element dv des elektrischen Feldes die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ und besitzt hier die Dielektrizitätskonstante den Wert D, so ist in dem Volumenelement die elektrische Energiemenge $U_e = \frac{D}{8\pi} \mathfrak{E}^2 dv$ enthalten.

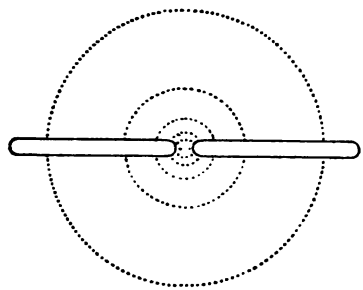


Fig. 1.

Ist ein endliches geordnetes elektrisches Feld statisch, so bleibt sein gesamter elektrischer Energieinhalt $U_e = \frac{1}{2} CV^2$ oder die elektrische Energie seiner Elemente $U_e = \frac{D}{8\pi} \mathfrak{E}^2 dv$ während der betrachteten Zeit ungeändert.

Insofern die positive und die negative Elektrizitätsmenge auf den Belegungen eines Kondensators diskontinuierlich aus elektrischen Quanten sich zusammensetzen, haben wir mit der Möglichkeit zu rechnen, daß auch die Energie eines endlichen geordneten elektrostatischen Feldes diskontinuierlich aus den elementaren Energiebeträgen der einzelnen Quanten räumlich zusammengebaut ist und bei räumlich und zeitlich elementarer Analyse eine diskontinuierliche Struktur zeigen würde (A I, 96).

Setzen wir einen Teil der elektrischen Quanten auf den Be-

legungen eines endlichen geordneten elektromagnetischen Feldes relativ zueinander und relativ zu den übrigen Quanten in Bewegung, so hat dies, wie die Erfahrung lehrt, eine Strömung der elektrischen Energie des Feldes zur Folge. Um unsere Vorstellungen zu fixieren, betrachten wir den bereits oben angeführten Fall des elektrischen Feldes zwischen zwei koaxialen langgestrekten Zylindern. Das Dielektrikum zwischen ihnen sei atmosphärische Luft. Wir erhöhen die Spannungsdifferenz und somit die elektrische Energie zwischen ihnen so lange, bis die Luft zwischen den einander zugewandten Enden der Zylinder plötzlich dadurch elektrisch leitend wird, daß durch den Stoß weniger vorhandener Ionen in kurzer Zeit sehr viele frei bewegliche Ionen infolge Dissoziierung neutraler Atome geschaffen werden (A I, 65); der Eintritt dieser Ionisierung und die mit ihr verknüpfte Strömung der Ionen in der Luft gibt sich unter der bekannten Entwickelung von Licht und Schall durch den elektrischen Funken zwischen den einander gegenüberstehenden Zylinderenden kund.

Infolge des Leitendwerdens der Luft zwischen den Polen unseres Kondensators geraten unter dem Antrieb der elektrischen Kraft jedenfalls zunächst die dem Funken benachbarten frei beweglichen Quanten und, wie zu erwarten ist, infolge davon die weite abgelegenen positiven und negativen Ladungen der Belegungen relativ zueinander in Bewegung. Die damit einsetzende geordnete Bewegung einer endlichen Zahl von elektrischen Quanten bedeutet einen endlichen elektrischen Strom; mit diesem ist ein magnetisches Feld verknüpft (A I, 38). Die Beschleunigung der positiven und negativen Quanten des elektrischen Feldes von dessen Zentrum (Funkenstrecke) aus hat also eine zeitliche Änderung sowohl des elektrischen wie des magnetischen Feldes um die geordnet beschleunigten Quanten zur Folge und damit auch der anfänglich allein in elektrischer Form vorhandenen Energie des Feldes. Die Bildung eines magnetischen Feldes infolge der geordneten Bewegung der Quanten erfolgt auf Kosten der elektrischen Energie, es hat also eine Überführung von Energie aus der elektrischen in die magnetische Form stattgefunden.

Fig. 2.

Die Erscheinungen, welche sich aus der Störung des betrachteten elektrostatischen Feldes ergeben, können wir in zwei Gruppen zerlegen, erstens in Erscheinungen, welche sich an dem Träger der frei beweglichen Ladungen abspielen, zweitens in Erscheinungen, welche sich in größerem Abstand von diesem Träger entwickeln.

An dem Träger der Ladungen und der elektrischen Energie können wir zunächst den elektrischen Funken in folgender Weise untersuchen. Wir stellen nach dem Vorgang von Feddersen einen rotierenden Spiegel so auf, daß seine Achse parallel dem elektrischen Funken zwischen den Polen der koaxialen Zylinder ist, und richten die Verhältnisse so ein, daß in dem Moment, in welchem der Funke einsetzt, sein Bild durch den sehr schnell rotierenden Spiegel in unser Auge oder mittels eines Objektivs auf eine photographische Platte entworfen wird; infolge der Rotation des Spiegels werden dann für die zeitlich aufeinander folgenden Spiegelstellungen und somit für die zeitlich sich folgenden Zustände des Funkens die zugehörigen Bilder des Funkens kontinuierlich nebeneinander auf der photographischen Platte erzeugt. Wir erhalten so auf dieser ein Bild, wie es Fig. 2 zeigt. In diesem erscheint der Raum zwischen den zwei Polen nicht dauernd durch das Lichtband des Funkens überbrückt, sondern es folgen räumlich hintereinander im Bilde und darum zeitlich hintereinander im Funken helle und dunkle Phasen. Und zwar sind die an jedem der

zwei Pole ansetzenden, nach der Funkenmitte zu sich erstreckenden Lichtbündel nicht alle einander gleich, sondern es folgt vielmehr abwechselnd auf ein kleineres ein größeres Lichtbündel.

Ein dem vorstehenden Funkenbild ähnliches Bild erhalten wir, wenn wir den Wechselstromlichtbogen zwischen Kohlepolen in derselben Weise wie den elektrischen Funken mit Hilfe eines langsam rotierenden Spiegels photographieren; auch in diesem Falle wechseln helle und dunkle Stellen im Bilde miteinander ab und an jedem Pole folgt abwechselnd auf ein größeres ein kleineres Lichtbündel und wie im Funkenbild steht abwechselnd dem größeren Lichtbündel des einen Poles das kleinere Lichtbündel des anderen Poles gegenüber.

Nun wissen wir, daß beim Wechselstrom die Stromstärke eine periodische Funktion der Zeit ist, also mit fortschreitender Zeit von einem maximalen positiven Wert auf Null sinkt, dann ihre Richtung umkehrend einen maximalen negativen Wert annimmt, dann wieder durch Null hindurch positive Werte annimmt usw. Die Lichtemission des Bogens wird von der elektrischen Stromstärke bewirkt, sie ist klein für Werte der Stromstärke, die nahezu Null sind, groß für die großen Werte der Stromstärke, sie ist vor dem positiven Pole größer als vor dem negativen Pole.

Aus der Ähnlichkeit der zeitlich aufeinander folgenden Bilder des elektrischen Funkens und des Wechselstromlichtbogens folgern wir, daß auch im elektrischen Funken die Stromstärke eine periodische Funktion der Zeit ist, also zwischen positiven und negativen maximalen Werten durch Null hindurch hin- und herschwingt. Während im statischen Zustand das Vorzeichen der Ladungen und der Spannungsdifferenz der Pole des betrachteten Kondensators immer dasselbe ist, wechselt nach Einsetzen des elektrischen Funkens das Vorzeichen der Pole mit der Zeit. Es führt also das elektrische Feld zwischen den zwei Belegungen des Kondensators Schwingungen aus, indem in einem Punkte des Feldes die elektrische Feldstärke periodisch ihre Richtung und ihre Größe ändert. Neben dieser Schwingung des elektrischen Feldes geht eine Schwingung des magnetischen Feldes her. Denn

dieses umgibt die elektrische Strömung, seine Richtung und Größe wird bestimmt durch die Richtung und Größe der elektrischen Strömung. Schwingt darum diese zwischen positiven Werten hin und her, so muß es auch ihr magnetisches Feld tun.

Beim Einsetzen des elektrischen Funkens zwischen den Polen der zwei Elektrizitätsmengen auf den Belegungen des Kondensators geraten also die frei beweglichen Quanten des Aggregats, das im statischen Zustande einen geladenen Kondensator darstellt, in Schwingung und mit ihnen das an sie geknüpfte elektrische Feld und das bei ihrer Bewegung an sie sich knüpfende magnetische Feld. Nach Einsetzen des Funkens stellt darum das Quantenaggregat einen endlichen elektromagnetischen Oszillator dar, es ist der Träger eines endlichen schwingenden elektromagnetisches Feldes.

Die Energie des elektromagnetischen Oszillators, die vor Einsetzen des Funkens rein elektrisch war, ist im Schwingungszustand zum Teil in elektrischer, zum Teil in magnetischer Form vorhanden. Ist L die Selbstinduktion des Oszillators in elektrischem Maß, $i = -C\frac{dV}{dt}$ seine momentane Stromstärke, so ist seine magnetische Energie $U_m = \frac{1}{2} L i^2 = \frac{1}{2} LC^2 \left(\frac{dV}{dt}\right)^2$ (A I, 118). Die ganze elektromagnetische Energie des Oszillators ist demnach $U_{em} = \frac{1}{2} CV^2 + \frac{1}{2} LC^2 \left(\frac{dV}{dt}\right)^2$. Bliebe die Menge dieser schwingenden Energie während der Schwingung zeitlich ungeändert, wäre also die elektromagnetische Schwingung nicht gedämpft, so wäre $\frac{dU_{em}}{dt} = 0$ oder

$$V + LC\frac{d^2V}{dt^2} = 0 \text{ oder}$$

$$\frac{d^2V}{dt^2} = -\frac{1}{LC} V.$$

Aus dieser bekannten Gleichung der ungedämpften Schwingung

ergibt sich als eine mögliche Lösung $V = V_o \sin 2\pi \frac{t}{T}$, wo $T = 2\pi \sqrt{LC}$ die zeitliche Periode oder Dauer der ungedämpften Schwingung ist.

Nun ergibt die Betrachtung des Funkenbildes Fig. 2, daß die Intensität des Leuchtens in den aufeinanderfolgenden Schwingungen der Stromstärke im Funken zeitlich nicht konstant ist, sondern ziemlich rasch auf Null abnimmt. Wie hieraus folgt, ist die elektromagnetische Schwingung unseres Oszillators gedämpft, die elektromagnetische Energie der Schwingung des Oszillators nimmt also mit der Zeit ab. Diese Abnahme erklärt sich erstens daraus, daß bei der Bewegung der an der Schwingung teilnehmenden Ionen des Oszillators sowohl in dessen metallischem Teil wie auf der Funkenbahn durch die Zusammenstöße der Ionen mit anderen Teilchen Joulesche Wärme und Lichtenergie entwickelt wird auf Kosten der elektromagnetischen Energie des Oszillators. Zweitens geht aber auch Energie in elektromagnetischer Form von dem Oszillator fort in den umgebenden Raum hinein; diese Abstoßung oder Emission elektromagnetischer Energie durch einen Oszillator werden wir im nächsten Abschnitt eingehend betrachten.

Der Träger der endlichen elektromagnetischen Schwingung ist der Oszillator; auf und in ihm sind es wieder die frei beweglichen elektrischen Quanten oder Ionen, an welche das schwingende elektromagnetische Feld geknüpft ist. Die räumliche Konfiguration des Oszillators bedingt einerseits die an die Ionen geknüpfte relative elektrische Energie $\left(\frac{1}{2} CV^2\right)$, andererseits die an sie geknüpfte relative magnetische Energie $\left(\frac{1}{2} Li^2\right)$ und bestimmt somit die Periode $T = 2\pi \sqrt{LC}$ der gemeinsamen Schwingung der Ionen des Oszillators. Den Takt dieser Schwingung machen die zahlreichen Ionen des Oszillators alle in gleicher Weise mit; innerhalb dieser gemeinsamen Schwingung von bestimmter Periode mögen die einzelnen Ionen bei ihrer Bewegung infolge von Zusammenstößen noch zahlreiche Beschleunigungen erfahren, deren

Dauer beträchtlich kleiner ist als die Periode der gemeinsamen Oszillatorschwingung. Die gemeinsame Schwingung der Ionen des Oszillators erfolgt nicht in der Weise, daß die Ionen die ganze Länge des Oszillators hin und her durchlaufen, sondern in der Weise, daß jedes einzelne Ion um seinen anfänglichen Standort auf einer relativ zur Oszillatorlänge kurzen Strecke eine hin und hergehende Wanderung unter Zusammenstößen mit anderen Teilchen ausführt; aus dem Zusammenwirken der einzelnen Ionen, die in dieser Weise unter dem Einfluß des elektromagnetischen Oszillatorfeldes schwingen, ergibt sich die endliche elektromagnetische Schwingung des Oszillators. Wie das endliche elektrostatische Feld des Oszillators, so mag auch das endliche elektromagnetische Feld seiner Schwingung bei räumlich und zeitlich elementarer Beobachtung diskontinuierlich aus schwingenden elementaren Feldern aufgebaut sein.

Die Möglichkeit der Existenz von elektromagnetischen Schwingungen wurde bereits im Jahre 1843 von Helmholtz vermutet. W. Thomson[1]) gab im Jahre 1853 eine Theorie der elektromagnetischen Schwingung, insonderheit eine Berechnung ihrer Periode aus Selbstinduktion und Kapazität. Experimentell wurden relativ langsame elektromagnetische Schwingungen ($T = 10^{-5}$—10^{-6} sec) zuerst einwandfrei von W. Feddersen[2]) mit Hilfe der Methode des rotierenden Spiegels nachgewiesen; die obige Fig. 2 stellt eine Reproduktion eines Feddersenschen Funkenbildes dar.

Nach Feddersen hat H. Hertz[3]) durch Verkleinerung der Selbstinduktion und Kapazität elektromagnetische Oszillationen von noch kleinerer Periode ($T = 10^{-7}$—11^{-8} sec) verwirklicht.

1) W. Thomson, Phil. Mag. **5**, 393, 1853.

2) W. Feddersen, Pogg. Ann. **103**, 69, 1858; **108**, 497, 1859; **112**, 452, 1861; **113**, 437, 1861; **115**, 336, 1862; **116**, 132, 1862. Die Entladung der Leidener Flasche. Abhandlungen von W. Feddersen. Herausgegeben von Th. Des Coudres, Leipzig 1908, Wilhelm Engelmann (Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Nr. 166).

3) H. Hertz, Wied. Ann. **31**, 421, 1887.

§ 2. Elektrisches und magnetisches Feld der geordneten endlichen Strahlung.

Nachdem wir im Vorstehenden auf Grund der zeitlichen Analyse des Funkens einen Überblick über die Erscheinungen gewonnen haben, welche sich an dem Träger der frei beweglichen Ladungen (Oszillator) abspielen, wollen wir nunmehr die Erscheinungen betrachten, welche durch die elektromagnetische Schwingung des Oszillators in größerem Abstand von ihm hervorgerufen werden. Zur Untersuchung der elektromagnetischen Vorgänge in der Umgebung des Oszillators bedienen wir uns eines zweiten Oszillators, der aus ebenso großen koaxialen metallischen Zylindern wie der erste Oszillator besteht; nur sollen nach Angabe von J. Klemencic[1]) seine Pole durch zwei dünne kreuzweise übereinander gelegte Drähte aus verschiedenem Metall verbunden sein. Die gekreuzten Enden der Drähte sollen an die Pole eines geeigneten Galvanometers gelegt sein; die Berührungsstelle der zwei Drähte stellt dann die Lötstelle eines Thermoelements dar, in dessen geschlossenem Kreis das Galvanometer liegt. Geht durch die Lötstelle dieses Thermoelements die Strömung einer elektromagnetischen Schwingung des linearen Oszillators hindurch, so erwärmt sie dieselbe durch Entwickelung von Joulescher Wärme; die Größe der von ihr hervorgebrachten Temperaturerhöhung der Lötstelle und somit des Ausschlags des Galvanometers ist ein ungefähres Maß für die Amplitude der elektromagnetischen Schwingung des Oszillators.

Wir stellen nun den zweiten Oszillator — er sei Resonator genannt — zunächst dicht neben und parallel zu dem ersten Oszillator auf. Sowie wir dann in diesem durch Aufladen bis zum Einsetzen des Funkens eine elektromagnetische Schwingung in Gang setzen, beobachten wir am Resonator einen Ausschlag des Galvanometers, also eine Erwärmung der Lötstelle. Diese Erscheinung erklärt sich leicht in folgender Weise. Ein Teil der elektrischen Kraftlinien des primären Oszillators greift im statischen

1) J. Klemenčič, Wied. Ann. **42**, 416, 1891.

Zustand nach dem Resonator über und erzwingt im Zustand der Schwingung zusammen mit magnetischen Kraftlinien eine Schwingung der Ionen des Resonators in der Periode der eigenen Schwingung.

Nach diesem Versuch bringen wir den Resonator in einen so großen Abstand vom Oszillator, daß dessen elektrostatisches Feld am Orte des Resonators unmerkbar klein ist; der Resonator sei indes wieder wie vorhin parallel dem Oszillator gestellt; die Verbindungslinie der Mitten der zwei Oszillatoren stehe senkrecht auf ihren Achsen. Setzen wir nunmehr eine elektromagnetische Schwingung im Oszillator in Gang, so beobachten wir am Galvanometer des Resonators einen Ausschlag. Daraus schließen wir, daß von dem ersten nach dem zweiten Oszillator durch den dazwischen liegenden Raum elektromagnetische Energie übergegangen ist und in dem Resonator eine elektromagnetische Schwingung hervorgerufen hat.

Diese Erscheinung setzt sich aus drei Teilvorgängen zusammen: erstens der Abstoßung oder Emission elektromagnetischer Energie von seiten des Oszillators, zweitens der Übertragung oder Strahlung elektromagnetischer Energie in dem Raum zwischen Oszillator und Resonator, drittens der Anziehung oder Absorption elektromagnetischer Energie durch den Resonator.

Wir untersuchen zunächst die Eigenschaften der elektromagnetischen Strahlung. Zu diesem Zwecke stellen wir in größerem Abstand von dem Oszillator parallel zu ihm eine metallische Wand auf und leiten sie zur Erde ab. Zwischen sie und den Oszillator stellen wir den Resonator auf, wie es Fig. 3 zeigt. Nachdem wir am Oszillator Schwingungen in Gang gesetzt haben, verschieben wir den Resonator parallel mit sich ausgehend von der Wand langsam nach dem Oszillator zu. Wir beobachten dabei am Galvanometer, wenn der Resonator dicht an der Wand steht, einen sehr kleinen Ausschlag; dieser steigt beim Fortrücken des Resonators erst bis zu einem Maximum an (siehe gestrichelte Linie in der Fig. 3), nimmt beim Weiterrücken auf Null ab,

erreicht dann wieder ein Maximum, um dann wieder abzunehmen usw.

Daraus, daß der Resonator in dem Raum zwischen Wand und Oszillator zu Schwingungen erregt wird, ist zu folgern, daß in diesem Raum eine elektrische Feldstärke herrscht, welche dem Resonator von außen her Schwingungen aufzwingt. Indes ist die Amplitude der im Raum hin und her schwingenden elektrischen Feldstärke nicht für alle Abstände von der Wand gleich groß; vielmehr ist sie dicht an der Wand sehr klein, nimmt mit wachsendem Abstand von der Wand erst bis zu einem Maximum zu, dann wieder bis zu Null ab, dann wieder zu usw.

Die Erklärung dieser räumlichen Periodizität der Amplitude der elektrischen Feldstärke finden wir in folgender Annahme. Von einem elektromagnetischen Oszillator gehen aus dem Gebiete seines elektromagnetischen Feldes heraus in den umgebenden Raum hinein Wellen elektrischer Feldstärke. Diese Wellen werden an einer geerdeten metallischen Wand zurückgeworfen; bei senkrechtem Einfall kommt dann die reflektierte Welle mit der einfallenden Welle zur Interferenz; beide Wellen haben die gleiche Achse, aber die entgegengesetzte Richtung der Fortpflanzung. Diese Interferenz liefert stehende Wellen, die an bestimmten Stellen (Bäuche) eine maximale Amplitude, an anderen Stellen (Knoten) die Amplitude Null haben, wie es in Fig. 3 die gestrichelte Linie für den Moment oder die Phase maximaler Amplitude zeigt. Der Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Knoten- oder Bauchpunkten ist gleich der halben Länge der fortschreitenden Welle.

Aus Symmetriegründen haben wir zu folgern, daß die Welle elektrischer Kraft in der Äquatorialebene des Oszillators nach allen Seiten sich gleichmäßig fortpflanzt, daß also die von der Oszillatormitte in dieser Ebene weglaufenden Radien Achsen der Fortpflanzung sind. Auf einer solchen Achse steht nun unser linearer Resonator senkrecht und ist außerdem parallel dem Oszillator. Allein in dieser Stellung nimmt er an dem Ort eines Bauches eine maximale Schwingungsamplitude an; drehen wir ihn in die

Achse der Fortpflanzung, oder um diese um 90° senkrecht zum Oszillator, so bleibt seine Schwingungsamplitude Null. Hieraus schließen wir, daß in einer elektrischen Welle im freien Raum die Achse der elektrischen Feldstärke senkrecht zur Achse der Fortpflanzung steht.

Nachdem wir in der vorstehenden Weise das Auftreten einer elektrischen Welle im freien Raum festgestellt haben, untersuchen

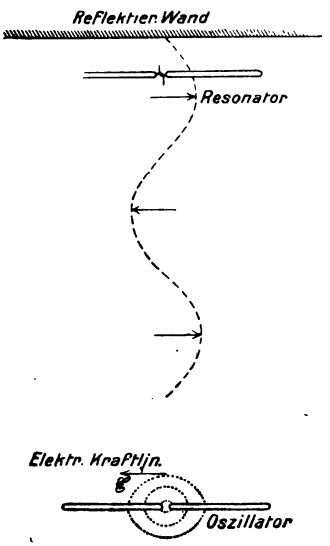


Fig. 3.

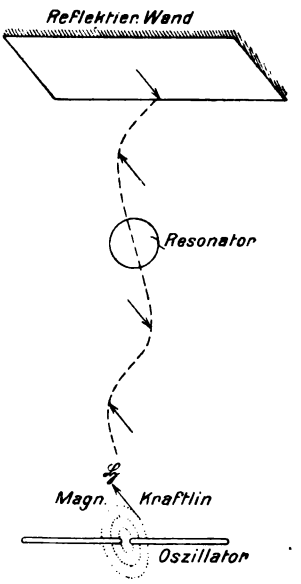


Fig. 4.

wir, ob sie begleitet ist von einer Welle magnetischer Feldstärke. Zu diesem Zwecke benutzen wir einen kreisförmigen Resonator (Fig. 4), in den wieder ein Thermoelement eingebaut ist. Aus der Lehre von der Induktion elektrischer Kraft durch die zeitliche Änderung eines magnetischen Kraftflusses (A I, 46) wissen wir, daß längs eines derartigen Kreises eine elektromotorische Kraft und somit ein elektrischer Strom in wechselnder Richtung induziert wird, wenn durch die von ihm umrandete Fläche magnetische

Kraftlinien hin und her gehen. Auf Grund dieser Kenntnis stellen wir den kreisförmigen Oszillator so auf, daß sein Mittelpunkt in der Äquatorialebene des Oszillators liegt, und drehen ihn so, daß seine Achse senkrecht steht sowohl zur Achse der Fortpflanzung wie zur Achse der elektrischen Kraft. Unter diesen Bedingungen beobachten wir einen Ausschlag am Galvanometer des Resonators und schließen daraus, daß ihm durch Schwingungen magnetischer Feldstärke [1]) senkrecht zu seiner Ebene elektromagnetische Schwingungen aufgezwungen werden. Und stellen wir wieder parallel zum Oszillator eine geerdete metallische Wand auf und verschieben den kreisförmigen Resonator in seiner letzten Stellung (Resonatorachse senkrecht zur Oszillatorachse und zur Achse der Fortpflanzung) ausgehend von der Wand nach dem Oszillator zu (Fig. 4), so beobachten wir dicht an der Wand ein Maximum der magnetischen Feldstärke, darauf beim Weiterschieben ein Minimum, dann wieder ein Maximum usw. Hieraus schließen wir, daß bei diesem Versuch wieder eine stehende Welle und zwar eine Welle magnetischer Feldstärke vorliegt, die durch die Interferenz einer vom Oszillator kommenden und einer von der Wand reflektierten magnetischen Welle entsteht. Aus Symmetriegründen folgt wieder, daß die Achse der Fortpflanzung der magnetischen Welle in der Äquatorialebene des Oszillators liegt. Und wie aus dem Verhalten des Resonators in den verschiedenen Orientierungen seiner Achse relativ zur Fortpflanzungsachse folgt, steht die Achse der magnetischen Feldstärke senkrecht zur Achse der Fortpflanzung und senkrecht zur Achse der elektrischen Feldstärke.

Die elektromagnetische Strahlung, welche von einem endlichen elektromagnetischen Oszillator ausgeht, ist gemäß dem Vorstehenden, eine Wellenbewegung elek-

1) Die Erzwingung der Schwingungen kann nicht von der parallel der Resonatorfläche schwingenden elektrischen Kraft herrühren, da sich deren Wirkungen auf die zwei Resonatorhälften hinsichtlich der Erzeugung einer Resonatorschwingung wechselseitig kompensieren, vorausgesetzt, daß der Radius des kreisförmigen Resonators klein ist verglichen mit der Wellenlänge der elektrischen Kraft.

trischer und magnetischer Feldstärke, die Achsen der zwei schwingenden Feldstärken stehen senkrecht zueinander und senkrecht zur Achse der Fortpflanzung der elektromagnetischen Welle. Zwar sind in der untersuchten stehenden elektromagnetischen Welle die elektrische und die magnetische Welle in der räumlichen Periodizität um eine Viertelwellenlänge $\left(\frac{\lambda}{4}\right)$ und somit in der zeitlichen Periodizität um eine Viertelperiode $\left(\frac{T}{4}\right)$ gegeneinander verschoben, in der fortschreitenden elektromagnetischen Welle sind dagegen, wenigstens in einem nichtleitenden Medium, die zwei Wellen in gleicher Phase, wie die eingehende theoretische und experimentelle Untersuchung der Erscheinung ergeben hat.

Elektromagnetische Wellen, welche an Drähten entlang laufen, und Wellen, die losgelöst von einem Oszillator im freien Raum sich fortpflanzen, wurden zuerst von H. Hertz[1]) dargestellt. Die Möglichkeit ihrer Existenz wurden von der von J. Cl. Maxwell[2]) gegebenen Theorie des elektromagnetischen Feldes vorhergesagt. Diese stellt erstens die Erfahrung dar, daß infolge der zeitlichen Änderung des Flusses der magnetischen Induktion durch eine Fläche rund um diese ein Wirbel elektrischer Feldstärke $\mathfrak{E}$ induziert wird. Zweitens nahm Maxwell an, daß in analoger Weise infolge der zeitlichen Änderung des elektrischen Kraftflusses durch eine Fläche rund um diese ein Wirbel magnetischer Feldstärke $\mathfrak{H}$ erzeugt wird. Bedeutet D die Dielektrizitätskonstante, μ die Permeabilität, t die Zeit, c das Verhältnis der elektrischen und der magnetischen Einheit der Stromstärke (A I, 40), so lassen sich die zwei vorstehenden raumzeitlichen Beziehungen zwischen elektrischer und magnetischer Feldstärke für die Flächeneinheit in der Sprache der Vektoranalysis in folgenden Gleichungen formulieren:

1) H. Hertz, Wied. Ann. **34**, 551, 610, 1888; **36**, 769, 1888.

2) J. Cl. Maxwell, A dynamical theory of the electromagnetic field. Phil. Trans. **155**, 459, 1865.

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \mu \mathfrak{H}}{\partial t} = -\operatorname{curl} \mathfrak{E}$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial D \mathfrak{E}}{\partial t} = \operatorname{curl} \mathfrak{H}.$$

Fügt man hierzu noch die Bedingung, daß in dem betrachteten Raum keine elektrischen und magnetischen Mengen vorkommen, läßt also die Gleichungen $\operatorname{div} \mathfrak{E} = 0$ und $\operatorname{div} \mathfrak{H} = 0$ gelten, so ergibt sich als mögliche Lösung dieser Differentialgleichungen ein raumzeitlich periodischer Zustand des elektromagnetischen Feldes oder eine elektromagnetische Welle. Zum Beispiel erhält man so als Integralgleichung einer ebenen elektromagnetischen Welle, die sich nach der positiven Seite der X-Achse fortpflanzt, für die elektrische Feldstärke:

$$\mathfrak{E}_y = \mathfrak{E}_0 \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right),$$

für die magnetische Feldstärke:

$$\mathfrak{H}_z = \mathfrak{H}_0 \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right).$$

Hierbei steht die räumliche Periode λ (Wellenlänge) zur zeitlichen Periode T in dem Verhältnis $\frac{c}{\sqrt{D\mu}} = \frac{\lambda}{T}$, wo $\frac{c}{\sqrt{D\mu}}$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellenbewegung ist.

Die räumliche (λ) und zeitliche (T) Periode der elektromagnetischen Welle ist nach der Theorie eine Anfangsbedingung und kann alle möglichen Werte haben. Da die freie elektromagnetische Welle dem schwingenden elektromagnetischen Feld eines Oszillators entstammt, so ist leicht zu sehen, daß ihre Periode identisch mit der Periode des sie emittierenden Oszillators sein muß. Durch Abänderung der Periode $T = 2\pi\sqrt{LC}$ eines Oszillators kann man sich darum verschieden lange elektromagnetische Wellen machen. Es sind bis jetzt, ausgehend von sehr großen Werten, Längen elektromagnetischer Wellen bis zu 0,6 cm [1]) experimentell dargestellt worden.

1) P. Lebedew, Wied. Ann. **56**, 1, 1895.

Dagegen ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit $\frac{c}{\sqrt{D\mu}}$ eine charakteristische Eigenschaft der freien elektromagnetischen Welle. Sie ist gemäß der Theorie für $D = \mu = 1$, also im materiefreien Raum oder auch mit großer Annäherung in Luft gleich $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm sec^{-1}. Es war wichtig, diese quantitative Folgerung der Theorie experimentell zu bestätigen. Dies geschah in folgender Weise. J. Trowbridge und W. Duane[1]) bestimmten einerseits mit Hilfe der Photographie des Funkens im rotierenden Spiegel die Periode T (ungefähr 10^{-7} sec) von elektromagnetischen Wellen, die von einem Oszillator ausgesandt wurden, in Luft an Drähten entlang liefen und an diesen infolge von Reflexion an den Drahtenden stehende Wellen lieferten; sie maßen außerdem an diesen stehenden Wellen ihre Länge λ und fanden als Fortpflanzungsgeschwindigkeit $c = 3{,}003 \cdot 10^{10}$ cm sec^{-1}. Andererseits zeigten E. Sarasin und L. de la Rive[2]), daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Wellen längs gestreckten Drähten dieselbe ist wie diejenige freier Wellen in Luft.

Die elektromagnetische Strahlung, die in Form einer Welle von einem endlichen Oszillator emittiert wird, ist endlich, insofern an ihrer Emission sich eine große Anzahl beschleunigter Quanten beteiligt; indem diese alle in dem gleichen Takte und der gleichen Phase an der Emission der Welle zusammenwirken, wird die endliche Welle insofern geordnet,

1) J. Trowbridge und W. Duane, Phil. Mag. **40**, 211, 1895.

2) E. Sarasin und L. de la Rive, Arch. d. sc. phys. et nat. **29**, 358, 441, 1893. — Diese Forscher brachten einen kreisförmigen Oszillator in Resonanz mit einem linearen primären Oszillator, ließen die von dem primären Oszillator ausgehenden elektromagnetischen Wellen einmal Drähten entlang laufen und an deren Enden reflektieren, das andere Mal frei in der Luft verlaufen und an einer metallischen Wand von $8 \cdot 16$ m^2 Fläche reflektieren. In beiden Fällen erhielten sie stehende Wellen; die Lage von deren Knoten und Bäuchen und somit die Wellenlänge (6—2 m) bestimmten sie mit dem kreisförmigen Resonator. Sie erhielten in beiden Fällen dieselbe Wellenlänge. Daraus folgt, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer elektromagnetischen Welle längs linearer Drähte dieselbe ist, wie diejenige in Luft.

als die Schwingungsrichtungen ihrer elektrischen und magnetischen Feldstärke für einen bestimmten Raumpunkt dauernd dieselben Achsen haben und das in der Wellenbewegung begriffene elektromagnetische Feld rund um den endlichen Oszillator sich analytisch durch Gleichungen oder graphisch beschreiben läßt.

Gemäß ihrem Ursprung aus einem endlichen Oszillatorfeld verhält sich das Feld einer endlichen elektromagnetischen Welle für eine endliche Beobachtung raumzeitlich kontinuierlich. Wie bei dem Oszillatorfeld haben wir indes auch bei dem Feld der endlichen elektromagnetischen Welle mit der Möglichkeit zu rechnen, daß es bei elementarer Beobachtung aus räumlich diskontinuierlichen elementaren Feldern zusammengesetzt sich ergibt.

§ 3. Energiedichte, Strahlvektor, Bewegungsgröße und Masse der endlichen elektromagnetischen Welle.

In einer elektromagnetischen Welle ist Energie enthalten. Dies folgern wir erstens daraus, daß von der Welle an einen sie absorbierenden Resonator Energie abgegeben werden kann. Zweitens ergibt sich ihr Vorhandensein aus dem Auftreten einer elektrischen und magnetischen Feldstärke in ihrem Innern. Es hat sich nämlich gezeigt, daß sich die gesamte Energie des elektromagnetischen Feldes eines Quantenaggregates (Kondensator, Stromkreis) richtig berechnet, wenn man die elektromagnetische Energie der Volumeneinheit gleich $u_{em} = \frac{1}{8\pi}(D\mathfrak{E}^2 + \mu\mathfrak{H}^2)$ setzt. Nun steht der Annahme nichts im Wege, daß dieser Ansatz auch für das elektromagnetische Feld der frei im Raum sich ausbreitenden elektromagnetischen Strahlung gilt. Da längs der Fortpflanzungsachse einer elektromagnetischen Welle $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ von Null verschiedene Werte haben, so hat längs dieser Achse auch die elektromagnetische Energie der Volumeneinheit oder die Dichte der elektromagnetischen Energie einen von Null verschiedenen Wert; zudem ist gemäß der Maxwellschen Theorie in einem nichtleitenden Medium $D\mathfrak{E}^2 = \mu\mathfrak{H}^2$, es verteilt sich also die in einem gegebenen Volumen einer elektromagnetischen

Welle enthaltene Energie zur Hälfte auf die elektrische, zur Hälfte auf die magnetische Form.

Nun eilt die Energie der elektromagnetischen Welle in einer Richtung der Fortpflanzungsachse mit der Geschwindigkeit $\frac{c}{\sqrt{D\mu}}$ vorwärts, es tritt demnach durch die Flächeneinheit normal zur Fortpflanzungsachse in der Zeiteinheit der Betrag

$$|\mathfrak{S}| = \frac{1}{8\pi}\frac{c}{\sqrt{D\mu}}(D\mathfrak{E}^2 + \mu\mathfrak{H}^2) = \frac{c}{4\pi}\sqrt{\frac{D}{\mu}}\,\mathfrak{E}^2 = \frac{c}{4\pi}\sqrt{\frac{\mu}{D}}\,\mathfrak{H}^2$$

hindurch. Nun folgt aus der Gleichung $D\mathfrak{E}^2 = \mu\mathfrak{H}^2$ die Beziehung $\sqrt{\frac{D}{\mu}} = \frac{|\mathfrak{H}|}{|\mathfrak{E}|}$; durch Einsetzen ergibt sich darum $|\mathfrak{S}| = \frac{c}{4\pi}|\mathfrak{E}|\cdot|\mathfrak{H}|$. Da die in der Fortpflanzungsachse sich bewegende oder strömende elektromagnetische Energie die Maßzahl $|\mathfrak{S}|$, eine Achse und in dieser eine Richtung besitzt, so haben wir sie als einen Vektor zu betrachten; sie stellt sich dar als das Vektorprodukt der zwei Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ und heißt Strahlvektor

$$\mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi}[\mathfrak{E}\mathfrak{H}].$$

Außer der elektrischen und der magnetischen Feldstärke kommt also in einer elektromagnetischen Welle noch eine dritte gerichtete Größe vor, der Strahlvektor $\mathfrak{S}$ oder der sekundlich durch die Flächeneinheit normal zu $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ hindurchtretende Energiestrom; dieser hat längs der Fortpflanzungsachse überall die gleiche Richtung, seine Maßzahl geht längs dieser Achse für einen bestimmten Zeitmoment zwischen einem maximalen Wert und Null periodisch auf und nieder. Die Richtung des Strahlvektors $\mathfrak{S}$ wird bestimmt durch die Richtungen von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$; und zwar ist $\mathfrak{S}$ dem auf die Ebene von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ blickenden Beobachter zugerichtet, wenn dieser $\mathfrak{E}$ zur Rechten, $\mathfrak{H}$ zur Linken hat, wie es die Fig. 5 zeigt. Die Deutung der Größe $\mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi}[\mathfrak{E}\mathfrak{H}]$ als eines Energiestromes verdanken wir J. H. Poynting[1]).

1) J. H. Poynting, Phil. Trans. **175**, 343, 1884.

Die Energiedichte u_{em} der elektromagnetischen Strahlung ist gemäß dem Vorstehenden gleich der Maßzahl oder dem absoluten Betrag $|\mathfrak{S}|$ des Strahlvektors dividiert durch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit; es gilt also die Beziehung

$$|\mathfrak{S}| = \frac{c}{\sqrt{D\mu}}\, u_{em}.$$

Über die Änderung der Energiedichte bei der räumlichen Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle können wir durch die Beobachtung folgendes erfahren. Wir benützen wieder einen linearen Oszillator, dessen elektromagnetisches Feld von seinem Zentrum aus durch das Einsetzen des elektrischen Funkens in Schwingungen versetzt wird und dann in den umgebenden Raum

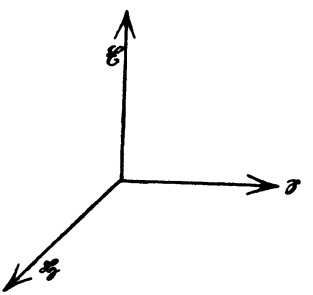


Fig. 5.

hinein eine Welle elektromagnetischer Energie stößt. Allein aus Gründen der Symmetrie müssen wir folgern, daß ein solcher Oszillator nach allen Richtungen in seiner Äquatorialebene Energie in Wellenform entsendet; bei der Ausbreitung in den unbeschränkt sich ausdehnenden Raum hinein muß das Verhältnis der Energie, welche auf einer Wellenlänge rings um den Oszillator herum liegt, und des Volumens, welches die Energie einer Wellenlänge erfüllt, immer kleiner werden, je größer der Abstand von der Strahlungsquelle wird. Und stellen wir einen linearen Resonator senkrecht zur Äquatorialebene des Oszillators in verschiedenen Abständen von diesem auf, so ergibt sich, wie zu erwarten ist, die Amplitude der in ihm erzwungenen Schwingung um so kleiner, je größer

der Abstand von der Strahlungsquelle ist. Die Deutung dieser Beobachtung ist darin zu suchen, daß mit wachsendem Abstand von der Strahlungsquelle die elektrische Feldstärke der emittierten Welle, welche ja die Schwingung des Resonators erzwingt, immer kleiner wird.

Sowohl aus dieser Beobachtung mit Hilfe eines endlichen Resonators wie aus jener Überlegung für ein endliches Volumen folgt also, daß wenigstens die mittlere oder endliche Energiedichte der elektromagnetischen Strahlung, wie sie sich für ein endliches Volumen und eine endliche Zeit der Beobachtung ergibt, mit wachsendem Abstand von einem endlichen symmetrischen Strahler abnimmt und für sehr große Abstände unendlich klein wird.

Ist das elektromagnetische Feld unbeschränkt kontinuierlich, also auch innerhalb elementarer Räume und Zeiten, dann folgt aus dem vorstehenden Resultat, daß die elektromagnetische Energie bei ihrer Ausbreitung von einem symmetrischen endlichen Oszillator unbeschränkt verdünnt wird, indem sie sich in eine mit wachsendem Abstand von ihrer Quelle immer mehr anwachsende Anzahl von Raumelementen zerstreut. Ist indes die bereits erwähnte Möglichkeit einer in den Elementen diskontinuierlichen Struktur des Feldes einer endlichen elektromagnetischen Welle Wirklichkeit, so ist eine derartige unbeschränkte Verdünnung der Energie der elektromagnetischen Strahlung nicht eine notwendige Folge. Vielmehr kann in diesem Falle wohl die mittlere Energiedichte beliebig klein werden, indes mag die Menge der an elementare Raumteile geknüpften elektromagnetischen Energie unabhängig von dem Abstand von der Strahlungsquelle erhalten bleiben und nur die Zahl dieser elementaren Energiebeträge, welche in ein endliches Volumen in einer endlichen Zeit eintreten, mit wachsendem Abstand beliebig klein werden. Welche von diesen zwei möglichen Vorstellungen Wirklichkeit ist, läßt sich auf Grund unserer bisherigen Erfahrung nicht entscheiden.

Nachdem wir an der endlichen elektrischen Welle das Vorhandensein einer elektrischen und einer magnetischen Feldstärke,

einer Energie, einer Energiedichte, einer Fortpflanzungsgeschwindigkeit und eines Strahlvektors festgestellt haben, wenden wir auf sie noch einen Begriff aus der Mechanik an, um den Vorgang der Emission und Absorption mechanisch beschreiben zu können. Wir gehen dabei aus von der Analogie der Strahlungsenergie zur kinetischen Energie der Schubbewegung eines materiellen Körpers. Jene hat wie dieser eine Schubgeschwindigkeit, jene betrachten wir darum als eine Form kinetischer Energie und eignen ihr eine Masse zu wie dem materiellen Körper. Gemäß dieser Vorstellung wird die Masse der Strahlungsenergie durch eine Kraft zwischen ihr und dem sie emittierenden Oszillator von Null auf die Geschwindigkeit c im materiefreien Raum beschleunigt und bei der Absorption durch einen Resonator wird wieder durch eine wechselseitige Kraft ihre Geschwindigkeit von c auf Null gebracht.

Ist diese Vorstellung richtig, so muß die endliche elektromagnetische Strahlung bei vollkommener Absorption durch ein Quantenaggregat auf dieses eine Kraft pro Flächeneinheit oder einen Druck[1]) ausüben. Und bei vollkommener normaler Reflexion der Strahlung durch eine Wand von Materie muß dieser Druck doppelt so groß sein, da die Geschwindigkeit der Strahlung erst von $+ c$ auf o, dann von o auf $- c$ gebracht wird.

Diese Folgerung ist zwar nicht für lange (Hertzsche) elektromagnetische Wellen experimentell geprüft worden, wohl aber für die kurzen Wellen, welche wir Licht nennen und ebenfalls

---

1) Die Vermutung, daß das Licht einen Druck ausübt, wurde zuerst von Kepler („De Cometis", Lib. sec. „Cometarum Physiologia", Augustae Vindelicorum 1619) ausgesprochen. Maxwell hat die obenstehende Folgerung aus seiner Theorie des elektromagnetischen Feldes abgeleitet (Treatise on Electricity and Magnetism, § 792). Er kommt (1873) zu nachstehender Folgerung über ihn: „Es wirkt in einem Medium, in welchem eine Welle sich fortpflanzt, in der Richtung der Fortpflanzung ein Druck, der ebenso groß ist, wie die daselbst vorhandene, auf Volumeneinheit bezogene Energie." Ein zusammenfassender Bericht über die theoretischen Untersuchungen des Lichtdruckes wurde von F. Hasenöhrl gegeben (Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 267, 1905).

elektromagnetischer Natur sind. P. Lebedew[1]) und später E. F. Nichols und Hull[1]) bestimmten einerseits den Druck p, welcher im Grenzfall der vollkommenen Reflexion ein Strahlenbündel bei normalem Einfall auf die reflektierende Flächeneinheit ausübt, andererseits ermittelten sie den mittleren Strahlvektor des Bündels, also die Menge $\mathfrak{S}$ strahlender Energie, welche in der Zeiteinheit normal auf die Flächeneinheit auffiel. Es ergab sich zwischen p, $\mathfrak{S}$ und der Lichtgeschwindigkeit c die Gleichung

$$p = 2\frac{\mathfrak{S}}{c} = 2\,u_{em}.$$

Der Druck der elektromagnetischen Strahlung auf die materielle Flächeneinheit senkrecht zur Fortpflanzungsachse ist demnach bei vollkommener Reflexion gleich der doppelten, bei vollkommener Absorption gleich der einfachen Energiedichte der Strahlung.

Auf dieses experimentelle Resultat läßt sich nun folgende Definition der Masse und Bewegungsgröße der elektromagnetischen Strahlung gründen. Es sei m eine Masse, $\mathfrak{v}$ ihre Schubgeschwindigkeit, also $m\mathfrak{v}$ ihre Bewegungsgröße. Zwischen der sekundlichen Änderung dieser Bewegungsgröße und der sie bewirkenden Kraft $\mathfrak{K}$ bestehe die Definitionsgleichung

$$\mathfrak{K} = -\frac{d(m\mathfrak{v})}{dt}$$

oder für die Bewegungsgröße der Volumeneinheit $\mathfrak{g} = \varrho\mathfrak{v}$ und dem sie bewirkenden Druck

$$p = -\frac{d\mathfrak{g}}{dt} = -\frac{d(\varrho\mathfrak{v})}{dt}.$$

In Anwendung auf jenes Resultat über den Lichtdruck bei vollkommener Absorption folgt hieraus

---

1) P. Lebedew, Ann. d. Phys. **6**, 433, 1901. P. Lebedew, Die Druckkräfte der Strahlung (Bericht) (Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 305, 1905). Lebedew ließ die intensive Strahlung einer Bogenlampe auf leichte spiegelnde Scheiben fallen, welche in luftverdünntem Raum an den Armen einer sehr empfindlichen Drehwage befestigt waren. Die von ihm beobachteten Kräfte waren von der Ordnung $5\cdot10^{-5}$ Dynen oder $5\cdot10^{-5}$ mg.

2) E. F. Nichols u. G. F. Hull, Ann. d. Phys. **12**, 225, 1903.

$$p = -\frac{d(\varrho c)}{dt} = \frac{1}{c}(\mathfrak{S}) = -\frac{1}{c}\frac{du_{em}}{dt}, \text{ oder}$$

$$d(\varrho c) = \frac{1}{c} du_{em}, \text{ oder}$$

$$\varrho = \frac{u_{em}}{c^2}, \text{ bez. } \varrho c = \mathfrak{g} = \frac{\mathfrak{S}}{c^2} = \frac{1}{4\pi c}[\mathfrak{E}\mathfrak{H}],$$

wo ϱ die Masse der Volumeneinheit der strahlenden Energie, u_{em} die Energie in ihr ist. Für die strahlende elektromagnetische Energie von dem Betrag U_{em} ergibt sich demnach als Masse

$$m = \frac{U_{em}}{c^2},$$

als Bewegungsgröße

$$\mathfrak{G} = mc = \frac{U_{em}}{c} = \int dv \frac{\mathfrak{S}}{c^2}.$$

Die Definition der elektromagnetischen Bewegungsgröße rührt von M. Abraham[1]) her, die Idee, daß auch die Energie der elektromagnetischen Strahlung eine Masse besitze, von F. Hasenöhrl[2]).

§ 4. Kräfte bei der Emission und Absorption der endlichen elektromagnetischen Strahlung.

Die Bedeutung der Definitionen der Bewegungsgröße und der Masse der elektromagnetischen Strahlung liegt darin, daß sie die Anwendung von Vorstellungen und Sätzen aus der Mechanik auf die Strahlung gestatten. So folgt aus ihnen ohne weiteres, daß bei der Emission und der Absorption von elektromagnetischer Strahlungsenergie zwischen dieser und dem emittierenden oder absorbierenden Oszillator Kräfte wirksam sind.

Bei der Emission wirkt auf ein Stück der elektromagnetischen Energie des Oszillatorfeldes von seiten des Oszillators so lange eine abstoßende Kraft, als das Energiestück von der Geschwindigkeit Null auf die Ge-

1) M. Abraham, Ann. d. Phys. **10**, 105, 1903.

2) F. Hasenöhrl, Ann. d. Phys. **15**, 344, 1904; **16**, 589, 1905; Bericht über die Trägheit der Energie. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 485, 1909.

schwindigkeit c gebracht wird, solange es also beschleunigt wird. Eine gleich große zurückstoßende Kraft übt das beschleunigte Energiestück auf den emittierenden Oszillator aus gemäß dem Satz der Gleichheit von Kraft und Gegenkraft.

Umgekehrt herrscht zwischen einem Oszillator und einem Stück elektromagnetischer Strahlung bei deren Absorption eine beide (Strahlung und Oszillator) zusammentreibende oder anziehende Kraft, während das Strahlungsstück von seiner Fortpflanzungsgeschwindigkeit auf die Geschwindigkeit Null relativ zum Oszillator gebracht wird.

Demgemäß kann zwischen einem elektromagnetischen Resonator und einem Stück elektromagnetischer Strahlung sowohl eine abstoßende wie eine anziehende Kraft wirksam sein. Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich daraus, daß sowohl der Oszillator wie das Strahlungsstück eine räumliche und zeitliche Struktur besitzt. Wie oben dargelegt wurde, verlaufen in der Umgebung eines linearen Oszillators elektrische und magnetische Kraftlinien und deren Dichte und Richtung sind zudem im allgemeinen noch veränderlich mit der Zeit. Ebenso verlaufen in einem Stück elektromagnetischer Strahlung senkrecht zur Achse seiner Fortpflanzung magnetische und elektrische Kraftlinien von wechselnder Dichte und Richtung längs der Fortpflanzungsachse. Ein Strahlungsstück und ein Oszillator können sich demnach in verschiedenen räumlichen Orientierungen und in verschiedenen Momenten ihres Zustandes in demselben Raumteil treffen und so zu einer wechselseitigen Wirkung kommen. Treffen sie sich in annähernd gleicher Phase und Orientierung, dann ziehen sie sich gegenseitig an; stimmen dagegen ihre Phasen nicht überein, so üben sie eine abstoßende Kraft aufeinander aus.

Gemäß der Faraday-Maxwellschen Vorstellung der Vermittlung der elektromagnetischen Kräfte durch die im Raum verteilte elektromagnetische Energie haben wir uns als den Träger und Empfänger der Kraft auf einen elektromagnetischen Oszillator

dessen elektromagnetische Feldenergie zu denken. Die Kraft zwischen einem Stück elektromagnetischer Strahlung und einem Oszillator während der Emission und Absorption ist also eine Kraft zwischen zwei Stücken elektromagnetischer Feldenergie, von denen das eine an einem Oszillator lokalisiert, das andere relativ zu ihm verschiebbar ist.

Während demnach verschiedene Teile eines Oszillatorfeldes im statischen Zustand unbeschleunigt nebeneinander liegen, üben sie während der Emission abstoßende Kräfte aufeinander aus. Durch die Bewegung der Ionen im einsetzenden elektrischen Funken wird nämlich eine Änderung des elektromagnetischen Feldes zunächst im Gebiet des Funkens und in dessen unmittelbarer Nähe bewirkt. Zwischen dem so geänderten Feldgebiet und dem unmittelbar angrenzenden ungeänderten Feldgebiet hat dann eine abstoßende Kraft statt, welche elektromagnetische Energie von dem Oszillator weg in dessen Umgebung hinein treibt unter gleichzeitiger Änderung des hier liegenden elektromagnetischen Feldes.

Ist das elektromagnetische Feld eines Oszillators rings um dessen Achse symmetrisch, wie es oben angenommen wurde, so erfährt der Oszillator in allen Achsen, senkrecht zu dieser Symmetrieachse entgegengesetzt gleich große Drucke. Die Resultierende aller Druckkräfte auf ihn ist darum gleich Null, und ebenso ist die geometrische Summe der Bewegungsgrößen aller von ihm emittierten Strahlungsbeträge gleich Null.

Ist dagegen das elektromagnetische Feld eines Oszillators derartig dissymmetrisch, daß er in mehreren Achsen nach entgegengesetzten Richtungen verschieden große Beträge von Energie emittiert, so erfährt er in diesen Dissymmetrieachsen Kräfte und die Resultierende der Emissionskräfte auf ihn ist dann von Null verschieden. Er gewinnt infolge hiervon während der Emission eine Bewegungsgröße, diese ist gemäß dem Satz von der Erhaltung der Bewegungsgröße gleich der geometrischen Summe der Bewegungsgrößen aller emittierten Strahlungsstücke.

Analog liegen die Verhältnisse bei der Absorption elektromagnetischer Strahlung. Wird einem Oszillator in einer ausgezeichneten Achse Energie zugestrahlt und absorbiert er diese, so erfährt er in dieser Achse während der Absorption eine einseitige Kraft und nimmt infolgedessen eine Bewegungsgröße ($m\mathfrak{v}$) an, welche gleich ist der Bewegungsgröße der absorbierten Strahlungsenergie.

§ 5. Die elektromagnetische Natur des Lichtes.

Spaltet man ein Lichtbündel, z. B. durch Reflexion und Brechung, in zwei Teilbündel, läßt sie getrennt zwei verschieden lange Wege durchlaufen und leitet sie dann wieder in dieselbe Bahn, so beobachtet man, daß die Teilbündel bei ihrer Überlagerung eine Intensität liefern, welche mit wachsender Differenz ihrer getrennten Wege periodisch ab- und zunimmt. Aus dieser Erscheinung der Interferenz ist zu folgern, daß in einem Lichtbündel längs seiner Fortpflanzungsachse ein gerichteter Zustand vorhanden ist, dessen Größe räumlich periodisch zwischen einem maximalen positiven und einem maximalen negativen Wert hin- und hergeht. Fügt man zu dieser Folgerung noch die Erfahrung, daß ein Lichtsignal mit einer endlichen Geschwindigkeit durch den Raum eilt und daß in der einen Richtung der Achse eines Lichtbündels Energie strömt, so erscheint die Annahme begründet, daß das Licht eine Wellenbewegung von Energie ist.

Nun kann durch Reflexion oder durch Doppelbrechung ein Lichtbündel so beeinflußt werden, daß es gegenüber einer zweiten Reflexion oder Doppelbrechung für verschiedene Winkelstellungen der zwei Reflektoren oder doppelbrechenden Vorrichtungen hinsichtlich der Intensität hinter diesen sich verschieden verhält. Hieraus folgt, daß die Achse des in einem Lichtbündel in einer Wellenbewegung hin- und herschwingenden Vektors senkrecht steht zur Achse der Fortpflanzung. Die Wellenbewegung in einem Lichtbündel ist also transversaler Natur.

Diese Erkenntnis über die Natur des Lichts ist bereits lange vor der Entdeckung der elektromagnetischen Wellen gewonnen

worden. Und bevor Maxwell die Möglichkeit der Existenz elektromagnetischer Wellen erkannt hatte, mußte ein Zusammenhang zwischen Optik und Elektrodynamik zweifelhaft erscheinen. Indem Maxwell die Faradaysche Vorstellung des Zwangszustandes des Mediums zwischen elektrischen und magnetischen Körpern und die Erfahrung der Induktion elektrischer Kräfte infolge zeitlicher Änderung magnetischer Kräfte mit seiner Hypothese des magnetischen Feldes eines Verschiebungsstroms kombinierte und exakt mathematisch darstellte, gelangte er, wie bereits § 2 dargelegt wurde, zur theoretischen Entdeckung der elektromagnetischen Wellen. Und da sich auf Grund seiner Theorie als deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit im materiefreien Raum diejenige des Lichts ergab, so zog er sofort die Folgerung, daß die Lichtwellen kurze elektromagnetische Wellen seien. Den von ihm hierbei beschrittenen Gedankengang kennzeichnet er selber mit folgenden Worten in seiner dynamischen Theorie des elektromagnetischen Feldes. „Die allgemeinen Gleichungen werden zunächst auf den Fall der Fortpflanzung einer magnetischen Störung durch ein nichtleitendes Feld angewendet, und es wird gezeigt, daß die einzigen Störungen, welche sich fortpflanzen können, diejenigen sind, welche senkrecht zur Richtung der Fortpflanzung stehen und daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit c ist, die sich aus den Weberschen Versuchen ergab, die nämlich die Zahl der elektrostatischen Einheiten der Elektrizitätsmenge angibt, welche in der elektromagnetischen Einheit enthalten sind.

Diese Geschwindigkeit stimmt so gut mit derjenigen vom Licht überein, daß wir triftigen Grund zu der Folgerung zu haben scheinen, daß Licht selbst (einschließlich strahlender Wärme und anderer möglicher Strahlungen) eine elektromagnetische Störung ist, welche sich in der Form von Wellen durch das elektromagnetische Feld gemäß elektromagnetischen Gesetzen fortpflanzt."

Auf Grund dieser Annahme entwickelte dann Maxwell bereits im Jahre 1864 eine elektromagnetische Theorie des Lichts.

Der erste und zugleich entscheidendste experimentelle Beweis dafür, daß das Licht eine elektromagne-

tische Wellenbewegung ist, ist die Übereinstimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Lichtwellen und der langen elektromagnetischen Wellen im materiefreien Raum. Sie beträgt für diese, wie oben gezeigt wurde, $3 \cdot 10^{10}$ cm sec^{-1} und ist für Licht nach verschiedenen Methoden ebenso groß gefunden worden.

Bei der großen Tragweite der Erkenntnis, daß das Licht eine elektromagnetische Wellenbewegung sei, erscheint es gerechtfertigt, noch weitere experimentelle Bestätigungen jener Maxwellschen Folgerung zu suchen. Dies sind in dem Nachweis der Übereinstimmung in dem Verhalten von Lichtwellen und langen elektromagnetischen Wellen zu erblicken.

H. Hertz[1]) stellte folgende Beobachtung an. Er ließ von einem linearen Oszillator elektromagnetische Wellen von einigen Metern Länge ausgehen und stellte in ihren Weg normal zu ihrer Fortpflanzungsachse ein ebenes Drahtgitter, nämlich Holzrahmen, die mit Drähten so bespannt waren, daß der Abstand der benachbarten Drähte klein gegen die Wellenlänge war; hinter das Drahtgitter stellte er einen Resonator zur Messung der Wellenintensität auf. Drehte er das Drahtgitter so, daß die Achse der elektrischen Feldstärke in der elektromagnetischen Welle senkrecht zu den Drähten des Gitters war, so schwächte dieses die Wellenintensität nur wenig; war jedoch jene Achse zu den Drähten des Gitters parallel, so ließ dieses keine merkbare Wellenintensität durch sich hindurch. Um den entsprechenden Versuch mit Lichtwellen durchzuführen, muß auch in diesem Falle die Bedingung erfüllt werden, daß die Breite der Öffnung zwischen zwei benachbarten Drähten eines Gitters klein, verglichen mit der Wellenlänge, ist. Wegen der Kürze der Lichtwellen ist diese Bedingung schwer zu erfüllen. Es gelang dies indes H. du Bois und H. Rubens[2]) in mehreren Versuchsreihen mit zunehmender Annäherung, indem sie die Untersuchung für lange Lichtwellen ausführten.

1) H. Hertz, Wied. Ann. **36**, 775, 1889.

2) H. du Bois u. H. Rubens, Wied. Ann. **49**, 593, 1893; Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 77, 1904.

Sie verwandten ein Gitter aus Platindraht, die Drahtdicke betrug 25 μ, die Öffnungsbreite betrug ebenfalls 25 μ. Sie isolierten durch mehrfache Reflexion an Fluorit- bezw. Steinsalzplatten ultrarote Lichtstrahlen (Rest- oder Rubensstrahlen) von 25,5 μ bez. 51,2 μ Wellenlänge. Diese Strahlen polarisierten sie durch Reflexion an Glas- bez. Quarzplatten und maßen ihre Intensität nach ihrem Durchgang durch das Drahtgitter einmal (Q_p), wenn die Polarisationsebene der Strahlen senkrecht zu den Gitterdrähten stand, und einmal (Q_s), wenn sie ihnen parallel war. Wie die nachstehende Tabelle zeigt, fanden sie, daß das Verhältnis $\frac{Q_p}{Q_s}$ um so kleiner wird, je kleiner das Verhältnis von Öffnungsbreite b des Gitters zur Wellenlänge λ wird.

Wellenlänge λ	$\frac{b}{\lambda}$	$\frac{Q_p}{Q_s}$
5 μ	5	0,80
25,5	1	0,63
51,2	0,5	0,45

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) dehnen H. du Bois und H. Rubens ihre Untersuchungen auf die Wellenlängen 100 und 314 μ aus. Sie finden, daß bei diesen, wie zu erwarten ist, das Verhältnis Q_p/Q_s noch kleinere Werte annimmt, nämlich z. B. für ein Platindrahtgitter gleich 0,03 für 100 μ und gleich 0,00 für etwa 314 μ wird.

Im Gebiete der sichtbaren Lichtwellen wurde der Hertzsche Gitterversuch von F. Braun[2]) ausgeführt. Er zerstäubte 0,04 bis 0,07 mm dicke Platindrähte zwischen Glasplatten durch die oszillatorische Entladung von Leidener Flaschen und erhielt in dem Zerstäubungsbelag auf den Glasplatten kleine Partien, welche sichtbares Licht durchließen, wenn die Polarisationsebene des Lichts parallel der Richtung, in welcher der Metalldampf von dem zer-

1) H. du Bois u. H. Rubens, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 431, 1911.
2) F. Braun, Ann. d. Phys. **16**, 1, 1905.

stäubenden Dampf abgeschleudert worden war; dagegen schwächten diese Partien das Licht, wenn dessen Polarisationsebene senkrecht zu jener Richtung stand. Nach Braun bilden sich bei der Zerstäubung sehr feine Metallgitter, deren Öffnungsbreite kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts ist.

Die vorstehenden Beobachtungen von du Bois, Rubens und Braun sind in Übereinstimmung mit dem Hertzschen Gitterversuch, wenn man annimmt, daß in den Lichtwellen der elektrische Vektor senkrecht zu der Polarisationsebene steht, d. h. senkrecht zu der Einfallsebene, in welcher Licht bei der Reflexion an durchsichtigen Körpern unter geeignetem Einfallswinkel polarisiert wird. Nimmt man umgekehrt die elektromagnetische Natur des Lichts als erwiesen an, so läßt sich aus jenen Beobachtungen folgern, welche Stellung der elektrische Vektor eines polarisierten Lichtstrahls zu dessen Polarisationsebene hat, nämlich daß er senkrecht zu dieser steht, während die Achse des magnetischen Vektors des Lichtstrahls in der Polarisationsebene liegt.

Weitere Beobachtungen, aus welchen in ähnlicher Weise wie aus den vorstehenden durch Analogie auf die elektrische Natur des Lichts geschlossen werden kann, sind folgende.

A. Garbasso [1]) befestigte auf Holzplatten eine größere Zahl gleichmäßig verteilter paralleler Drahtresonatoren und fand, daß eine starke Reflexion der elektromagnetischen Welle von seiten eines endlichen Oszillators nur dann stattfand, wenn die Eigenperiode der Resonatoren ebenso groß war wie die zeitliche Periode der elektromagnetischen Welle oder ihres Senders und wenn die Achse des elektrischen Vektors der Welle parallel den Drahtresonatoren war. Der analoge Versuch für Lichtwellen wurde von H. Rubens und E. F. Nichols [2]) angestellt. Sie verwandelten dünne Silberschichten auf Glasplatten durch Ritzen mit einer Diamantspitze in Gitter, welche 100 Striche pro Millimeter enthielten. Die Breite der Striche wurde hierbei möglichst derjenigen

1) A. Garbasso, Accad. delle Szienze di Torino **28**, 1893.
2) H. Rubens u. E. F. Nichols, Wied. Ann. **60**, 456, 1897.

der übrig bleibenden Siberstreifen gleich gemacht, so daß sowohl die Striche als die Silberstreifen je 5 μ breit waren. Durch Reflexion an Glas wurden ultrarote Strahlen von 23,7 μ Wellenlänge polarisiert und das Reflexionsvermögen der Gitter für sie bestimmt, einmal (r_s), wenn die Achse der elektrischen Feldstärke in den Strahlen senkrecht zur Längsachse der Gitterresonatoren stand, und einmal (r_p), wenn sie parallel dieser Achse war. In der nachstehenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate mitgeteilt, und zwar sind die Werte des Reflexionsvermögens eingesetzt, welche sich bei der Berücksichtigung der Reflexion an der Glasplatte berechneten.

Nr. der Resonatorplatte	I	II	III	IV	V
Zahl der Resonatoren pro 1 cm²	$1 \cdot 10^3$	$1000 \cdot 10^3$	$572 \cdot 10^3$	$400 \cdot 10^3$	$333 \cdot 10^3$
Länge der Resonatoren	∞	6,5 μ	12,4 μ	18,0 μ	24,4 μ
Breite der Resonatoren	5,8 μ	4,6 μ	5,3 μ	5,1 μ	5,5 μ
Reflexionsvermögen r_s . .	21,4	18,1	23,9	21,3	15,3
Reflexionsvermögen r_p . .	78,4	22,7	54,5	32,9	50,2

An diese Tabelle knüpfen Rubens und Nichols folgende Besprechung:

„1. Sämtliche Resonatoren besitzen ein stärkeres Reflexionsvermögen, wenn die Richtung des elektrischen Vektors mit ihrer Längsrichtung übereinstimmt als im umgekehrten Falle.

2. Die Resonatoren der Platten I, III und V reflektieren die auffallende Strahlung erheblich stärker als diejenigen der Platten II und IV, wenn die Richtung des elektrischen Vektors der Längsausdehnung der Resonatoren parallel ist. (Im anderen Falle ist der Unterschied gering.)

3. Das stärkste Reflexionsvermögen zeigen unter diesen Bedingungen die Resonatoren der Platte I, welche im Ver-

gleich mit der Wellenlänge als unendlich lang anzusehen sind ($l = 600\ \lambda$).

Mit den Forderungen der elektromagnetischen Theorie des Lichts sind diese Resultate in durchaus befriedigender Weise in Einklang zu bringen. Die unendlichen Resonatoren der Platte I sind unter allen Umständen als vollkommen resonanzfähig zu betrachten, da für jede auffallende Strahlengattung die Zahl der auf jedem Resonator sich bildenden Knoten und Bäuche so groß ist, daß die Gesamtlänge mit genügender Annäherung als ein ganzzahliges Vielfaches eines einzigen Knotenabstands angesehen werden kann.

Ferner ist es in Übereinstimmung mit der bisher an elektrischen Resonatoren der beschriebenen Art gemachten Erfahrung, daß dieselben eine bessere Resonanz zeigen, wenn ihre Länge einem ganzzahligen Vielfachen einer halben Wellenlänge angenähert gleich ist, als wenn jene ein ungerades Vielfaches der Viertelwellenlänge beträgt. Die Länge der Resonatoren auf der Platte II, III, IV und V ist aber nahezu gleich 1, 2, 3 und 4 Viertelwellenlängen."

Die vorstehenden Beobachtungen von Rubens und Nichols sind auch deswegen bemerkenswert, weil durch sie die Resonanz endlicher Resonatoren (Silberstreifen) auf Lichtwellen festgestellt worden ist.

In besonders überzeugender Weise wurde endlich die elektromagnetische Natur des Lichts durch folgende Messungen von E. Hagen und H. Rubens[1]) nachgewiesen.

Es bezeichne R das Reflexionsvermögen, also den reflektierten Bruchteil der gleich 100 gesetzten auffallenden Intensität; γ sei das elektrische Leitvermögen in elektrostatischem Maß, λ die Wellenlänge der Strahlung. Wie Drude[2]), Planck[3]) u. a. gezeigt haben, folgt dann aus der Maxwellschen Theorie elektromagnetischer Wellen in Leitern die Beziehung

1) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. **11**, 873, 1903.

2) P. Drude, Physik des Äthers, S. 574, Formel (66), 1894. Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 142, 1903.

3) M. Planck, Ber. Berl. Akad. 1903, S. 278.

$$R = 100 - \frac{3{,}46 \cdot 10^9}{\sqrt{\gamma\lambda}}$$

und für die eindringende Intensität oder das Emissionsvermögen

$$E = 100 - R = \frac{3{,}46 \cdot 10^9}{\sqrt{\gamma\lambda}}.$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß $3 \cdot 10^{10} \gamma\lambda$ sehr groß ist gegen 1. Für lange elektromagnetische Wellen ist also die in gute Leiter eindringende Intensität für eine bestimmte Wellenlänge umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Wellenlänge und dem spez. Leitvermögen.

E. Hagen und H. Rubens prüften nun, ob die vorstehende Folgerung für lange elektromagnetische Wellen auch für lange Lichtwellen, also für ultrarotes Licht sich bestätigt. Sie bestimmten für mehrere Wellenlängen (0,65—5—8—12 μ) ultraroten Lichts das Reflexionsvermögen einer Reihe von Metallen bei Zimmertemperatur, ermittelten ferner das Emissionsvermögen mehrerer Metalle bei 170° für $\lambda = 25{,}5\ \mu$. Beim Vergleich der Werte von $E = 100 - R$ mit den Werten $\frac{1}{\sqrt{\gamma\lambda}}$ ergab sich in der Tat mit desto größerer Genauigkeit Proportionalität, je größer die Wellenlänge λ des angewendeten Lichts war; insonderheit fanden Hagen und Rubens die Größe $(100 - R)\sqrt{\gamma} = C_\lambda$ unabhängig von der Natur des untersuchten Metalls, lediglich abhängig von der Wellenlänge. Die Übereinstimmung zwischen dem experimentell gefundenen und dem aus der elektromagnetischen Theorie berechneten Werte von C_λ läßt die nachstehende Tabelle erkennen.

λ	C_λ experimentell	C_λ berechnet
4 μ	19,4	18,25
8	13,0	12,90
12	11,0	10,54
25,5	7,36	7,23

Auf Grund der im vorstehenden aufgezählten Erfahrungen kann es als gesicherte Erkenntnis gelten, daß

das Licht einen Schwingungszustand elektromagnetischer Energie darstellt. Zwischen den Lichtwellen und den langen elektromagnetischen Wellen besteht demnach kein prinzipieller Unterschied; sie unterscheiden sich nur durch die Wellenlänge. Die verschiedene Benennung hat allein praktische Bedeutung und zwar mögen die elektromagnetischen Wellen länger als 1 mm Hertzsche Wellen, die elektromagnetischen Wellen kürzer als 1 mm Lichtwellen heißen.

Für die Erforschung der Eigenschaften der elektromagnetischen Wellen hat die Erkenntnis der elektromagnetischen Natur des Lichtes große systematische und heuristische Bedeutung. Es kann nämlich von Eigenschaften, die an Hertzschen Wellen beobachtet werden, auf analoge Eigenschaften der Lichtwellen geschlossen werden und umgekehrt. Jene Erkenntnis vorwegnehmend haben wir dies bereits oben getan, indem wir auf Grund der Messung des Lichtdruckes den Begriff der Masse und der Bewegungsgröße der elektromagnetischen Strahlung ableiteten. Wie den Hertzschen Wellen, so haben wir demgemäß der in einem Lichtbündel strömenden Energie eine Masse und eine Bewegungsgröße zuzuerkennen, ferner neben einem elektrischen und magnetischen Vektor auch einen in die Fortpflanzungsrichtung weisenden Strahlvektor. Und was oben für die Energiedichte und den Strahlvektor der Hertzschen Wellen gesagt wurde, gilt auch für die Lichtwellen.

In dem Analogisieren von den Hertzschen Wellen auf die Lichtwellen liegt freilich auch die Gefahr des Schematisierens und des Verkennens möglicher oder wirklicher Unterschiede, die aus den verschiedenen Umständen bei der Emission und der Absorption der beiden Wellenarten folgen. Die Hertzsche elektromagnetische Welle, welche von einem Oszillator kommt, ist endlich und geordnet. Welche Struktur dagegen die Lichtenergie hat, welche von einem Aggregat zahlreicher elementarer Oszillatoren emittiert wird, oder wie die Emission und Absorption von Lichtenergie zustande kommt, das sind Fragen, welche vorsichtiger Erwägung und experimenteller Untersuchung bedürfen.

§ 6. Die vermutlichen elementaren Felder des Lichtumsatzes.

Der Vorgang der Emission und der Vorgang der Absorption des Lichtes seien in der Bezeichnung Lichtumsatz zusammengefaßt, insofern bei ihnen eine wechselseitige Verwandlung von Lichtenergie und Energie anderer Form statthat.

Da die Lichtenergie elektromagnetischer Natur ist, so ist zu folgern, daß sie in letzter Linie aus den elementaren elektromagnetischen Feldern einzelner elektrischer Quanten bei der Emission kommt und auch in derartige Felder bei der Absorption hineingeht. Dies gilt in gleicher Weise für die Energie der Lichtwellen wie für diejenige der Hertzschen Wellen. Der Umsatz von Hertzscher Strahlung erfolgt indes an endlichen Oszillatoren oder in dem resultierenden Feld eines geordneten Aggregates freier elektrischer Quanten, die zeitliche und räumliche Periode der Hertzschen Strahlung wird darum bestimmt durch die relative räumliche Anordnung der freien Quanten auf den Belegungen des elektrostatischen Feldes (Kapazität C) und durch ihre relative Bewegung im Schwingungskreis (Selbstinduktion L); wir können sie deshalb künstlich ändern durch Änderung von Kapazität und Selbstinduktion des endlichen Oszillators. Anders steht es dagegen mit den zeitlichen Perioden der Lichtstrahlung. Wir beobachten, daß die materiellen Körper, besonders im Gaszustand, charakteristische, von Körper zu Körper verschieden lange Lichtwellen zu emittieren und zu absorbieren vermögen. Daraus ist zu folgern, daß diese charakteristischen Lichtwellen von charakteristischen elektromagnetischen Quantenfeldern kommen und in sie bei der Absorption hineingehen. Diese charakteristischen elektromagnetischen Felder können nur den von Körper zu Körpern verschiedenen Individuen oder Atomen und Molekülen eigen sein. Daß in und an diesen in der Tat elementare elektromagnetische Felder vorkommen, läßt sich bereits aus dem dielektrischen und magnetischen Verhalten der materiellen Körper folgern (A I, 33, 42). In den Individuen (Atomen und

Molekülen) materieller Körper kommen gemäß dieser Folgerung gebundene elektrische Quanten, Elektronen und Archionen. und elementare magnetische Felder vor. Wie demnach von vornherein zu vermuten ist und wie die eingehende Untersuchung des Lichtumsatzes bestätigt, sind die elementaren Zentren der von einem Körper selektiv emittierten und absorbierten Lichtwellen die elektromagnetischen Felder seiner einzelnen Atome und Moleküle. Die speziellen zeitlichen Perioden, in welchen diese elementaren Felder zu schwingen vermögen, sind identisch mit denjenigen der selektiv absorbierten oder emittierten Lichtwellen.

Während die Untersuchung des dielektrischen und magnetischen Verhaltens, also die Untersuchung von Mediumseigenschaften nur einen sehr unvollkommenen Aufschluß über die elektromagnetischen Felder der Individuen materieller Körper gibt, erhalten wir eine viel reichere Kunde hierüber durch die Untersuchung des Lichtumsatzes an diesen elementaren Feldern. Die zeitlichen Perioden (T) der von einem Körper selektiv absorbierten oder emittierten Lichtwellen können wir gemäß dem Vorhergehenden die elektromagnetischen Eigenperioden und ihre reziproken Werte $\left(n = \frac{1}{T}\right)$ die elektromagnetischen Eigenfrequenzen seiner Individuen nennen.

Es sind im vorstehenden als die elementaren Zentren des Lichtumsatzes mit Absicht die elektromagnetischen Felder der Individuen materieller Körper bezeichnet worden. Da diese Felder an die Elektronen und Archionen der Individuen geknüpft sind, so wäre es zwar nicht falsch, diese als die elementaren Zentren zu bezeichnen. Indes liegt bei einer solchen Bezeichnung die Gefahr nahe, nur an ein elektrisches Quantum, z. B. an ein Elektron, als Zentrum zu denken, ihm ohne Rücksicht auf benachbarte Quanten ein zentrisch symmetrisches Feld zuzuschreiben und die Schwingung seines Feldes sich so zu denken, wie wenn von dem Zentrum des Elektrons aus eine Störung des Feldes erfolgte, wie es z. B. bei einem linearen endlichen Oszillator der Fall ist, in dessen Feldmitte der Funke überspringt. Eine derartig gedanklich kon-

struierende Denkweise würde kaum zu einer Erkenntnis der wirklichen Verhältnisse bei dem elementaren Lichtumsatz führen. Das Denken mit elementaren elektromagnetischen Feldern führt dagegen notgedrungen darauf, die gleichzeitige Anwesenheit von negativen und positiven Quanten zu berücksichtigen und mit einer charakteristischen räumlichen Struktur eines schwingenden elementaren Feldes zu rechnen.

Weiter sei einer anderen schädlichen Annahme gleich hier entgegengetreten. Man darf sich nicht denken, daß je einem materiellen Individuum (Atom oder Molekül) je nur ein elementares elektromagnetisches Feld zukommt. Mit einer solchen willkürlichen Beschränkung würde man sich die Erkenntnis der Mannigfaltigkeit der elektromagnetischen Eigenschwingungen der materiellen Individuen von vornherein verschließen. Wir haben vielmehr mit der Möglichkeit zu rechnen, daß im Innern und an der Oberfläche eines Atoms gleichzeitig mehrere elektromagnetische Elementarfelder vorkommen, die zwar durch den individuellen Zusammenhang des Atoms miteinander gekoppelt sind, indes in so loser Weise, daß ein elementares Feld des Atoms dauernd verändert oder Schwingungen ausführen kann, ohne daß die übrigen Felder in merkliche Mitleidenschaft gezogen werden. Neben einer derartigen losen Koppelung der elementaren Felder eines Atoms haben wir auch mit Koppelungen zu rechnen, die so stark sind, daß wenn ein elementares Feld dauernd geändert wird oder bei einer Schwingung eine Reihe von Phasen durchläuft, auch das gekoppelte Feld eine merkbare Änderung seiner Eigenfrequenzen oder seines Energieinhalts mitzumachen gezwungen ist.

Bisher ist nur von demjenigen Lichtumsatz die Rede gewesen, welcher sich an den elementaren elektromagnetischen Feldern vollzieht, welche in den materiellen Individuen lokalisiert sind; ihre Frequenzen sind darum charakteristisch für das materielle Individuum. Nun ist zu erwarten, daß auch die elektromagnetischen Felder der freien Quanten, also der Elektron- und Atomionen, die Zentren von Lichtumsatz werden können, indem sie bei einer Änderung ihrer Geschwindigkeit, also bei einer Beschleunigung,

Energie aus dem elektromagnetischen Feld der freien Quantenladung hinausstoßen oder in dieses Feld von einer über sie hinweggehenden Lichtwelle unter Beschleunigung übernehmen. Insofern die Periode einer derartigen Beschleunigung eines Ionenfeldes von dem Zufall des Zusammenstoßes mit anderen materiellen Individuen abhängt und nicht durch den Bau des Ions allein vorgeschrieben wird, wird sie nicht charakteristisch für das Ion sein und dürfte darum eine kontinuierliche Reihe von Werten annehmen können. In der Tat beobachten wir an materiellen Körpern unter gewissen Umständen eine kontinuierliche Reihe von optischen Frequenzen oder ein kontinuierliches Spektrum. Gemäß dem Vorstehenden haben wir, wenigstens in gewissen Fällen, als die elementaren Zentren des Lichtumsatzes im kontinuierlichen Spektrum die Ionen zu betrachten.

Noch mehr wie bei den gebundenen elektrischen Quanten könnte man bei den freien Quanten versucht sein, bei der Betrachtung der Beschleunigung ihres Feldes allein die freie Quantenladung zu berücksichtigen, deren Feld zentrisch symmetrisch anzunehmen und die Störung des Feldes von dem Zentrum nach außen laufen zu lassen. Dies wäre indes auch in diesem Falle falsch; auch hier hat man mit der Möglichkeit zu rechnen, daß das Elementare des Ions nicht zentrisch symmetrisch ist, und zu beachten, daß die Störung des Ionenfeldes, nicht in seinem Zentrum, sondern an seinen Grenzen einsetzt, da wo es im Verfolg seiner Bahn in ein anderes elementares Feld eindringen will.

§ 7. Probleme der elementaren Strahlung.

Ein gebundenes elektromagnetisches Feld eines Atoms oder das freie elektromagnetische Feld eines Ions stellt einen elementaren elektromagnetischen Oszillator dar. Für den gebundenen elementaren Oszillator sind die ihm möglichen Frequenzen charakteristisch. Ein erstes Problem der elementaren Strahlung ist die Zuordnung der optischen Eigenfrequenzen eines materiellen Individuums (Atoms oder Moleküls) zu seinen elementaren elektromagnetischen Feldern.

Ein weiteres Problem besteht darin, einen Zusammenhang zwischen den möglichen Eigenfrequenzen eines elementaren Oszillators aufzusuchen. Ein derartiger Zusammenhang ergibt sich unter Umständen rein phänomenologisch aus der Betrachtung der Verhältnisse zwischen den Eigenfrequenzen. Indes kann die Analyse des Problems hierbei nicht stehen bleiben, ihr letztes Ziel ist vielmehr, jenen Zusammenhang aus der Dynamik oder Kinematik des elementaren Oszillators herzuleiten.

Die endgültige Lösung dieser zwei Probleme verlangt darum eine Erforschung der verschiedenen Arten der elementaren elektromagnetischen Felder, welche an den chemischen Atomen vorkommen, eine Ermittlung ihrer Struktur im statischen oder stationären Zustand ohne Lichtumsatz und weiter eine Aufdeckung der kinematischen und dynamischen Verhältnisse ihrer Schwingungen während des Lichtumsatzes an ihnen, insoweit sie für die Größe der Eigenfrequenzen bestimmend sind.

Ein anderes Problem ist die Energetik des elementaren Lichtumsatzes, die Frage nach der Menge von Energie, welche unter verschiedenen Umständen von einem elementaren Oszillator während einer Schwingung emittiert oder absorbiert werden kann, ferner die Frage, welche Deformationen und welche gleichzeitigen Kräfte der elementare Oszillator während des Lichtumsatzes erfährt. Auch dieses Problem erfordert nach einer ersten phänomenologischen Antwort ein Eingehen auf die Struktur der elementaren elektromagnetischen Felder und somit auf die elektromagnetische Struktur der chemischen Atome.

An das vorstehende Problem schließt sich eng die Frage nach der Struktur der von einem elementaren Oszillator emittierten Lichtenergie an. Geht diese wie bei einem linearen endlichen Oszillator von einer Symmetrieachse weg in alle Richtungen, indem sie sich bei der Fortpflanzung auf ein immer größeres Volumen ausbreitet? Oder bleibt sie bei der Fortpflanzung auf ein gewisses Volumen konzentriert, indem sie nur in einer ausgezeichneten Richtung von dem elementaren Oszillator in den umgebenden Raum hineingestoßen wird? Die Beantwortung dieser

Fragen verlangt nicht bloß wiederum eine bestimmte Stellungnahme zu der Frage nach der Struktur der elementaren elektromagnetischen Felder der Atome, sondern auch zu der Frage nach der Struktur des Außenvolumens der materiellen Körper oder auch mit anderen Worten zu der Frage der Struktur des elektromagnetischen Feldes in einem materiefreien Raum (A I, 95).

Wie die vorstehende kurze Charakteristik der Probleme der elementaren Strahlung erkennen läßt, ist die Lehre von der elementaren Strahlung der wichtigste und inhaltsreichste, aber auch schwierigste Teil der Atomdynamik. Die Lehre von den elektrischen Quanten erscheint als eine Einleitung zu ihr und die Lehre von den chemischen Atomen als eine Anwendung von ihr auf die speziellen Verhältnisse der bekannten chemischen Elemente.

Die Lösung der Probleme der elementaren Strahlung wäre leicht für uns, wenn wir an einem einzelnen Atom und bei diesem wieder an einem einzelnen seiner elementaren elektromagnetischen Felder Beobachtungen anstellen könnten. Dies ist uns aber bis jetzt nicht möglich; wir sind gezwungen, immer an einem endlichen Aggregat zahlreicher elementarer Oszillatoren den Lichtumsatz in Emission und Absorption zu beobachten. Durch ein derartiges Zusammenwirken zahlreicher elementarer Oszillatoren, die in verschiedenen Umständen sich befinden, komplizieren sich die beobachteten Erscheinungen so sehr, daß ein eindeutiger Rückschluß auf die Vorgänge an dem einzelnen Oszillator kaum möglich erscheint.

Diese experimentelle Schwierigkeit der Probleme der elementaren Strahlung ist der Grund dafür, warum dieser Teil der Atomdynamik bis jetzt kaum über die ersten Anfänge hinausgekommen ist. Hierüber darf man sich nicht durch den ungeheuren Umfang des bis jetzt vorliegenden spektralanalytischen Beobachtungsmaterials täuschen lassen; es ist fast ausschließlich phänomenologisch und für die atomdynamische Analyse zum weitaus größten Teile unbrauchbar. Auch darf man sich über jenen unbefriedigenden Stand der Lehre von der elementaren Strahlung nicht durch die Sicherheit täuschen lassen, mit welcher bis jetzt in theoretischen

Abhandlungen der Vorgang der Emission und Absorption von Licht an einzelnen Atomen diskutiert worden ist. In vielen derartigen Abhandlungen wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß der elementare Oszillator, an dem Lichtenergie umgesetzt wird, durchaus analog einem endlichen Hertzschen Oszillator ist, daß er also rings um eine Symmetrieachse nach allen Richtungen in den Raum hinein Energie strahlen kann, wie es ja auch an einem endlichen Aggregat zahlreicher elementarer Oszillator der Fall ist. Die Analogisierung des elementaren elektromagnetischen Oszillators mit einem endlichen Hertzschen Oszillatoren ist ebenso bedenklich, wie es verfehlt wäre, die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines endlichen Volumens Wasserstoffs dem einzelnen Wasserstoffatom zueignen zu wollen.

Wenn in der vorliegenden Schrift zum ersten Male der Versuch einer Lehre der elementaren Strahlung gemacht wird, so ist es bei dem gekennzeichneten Stand dieses Zweiges der Forschung verständlich, daß keines der aufgeworfenen Probleme seine volle Lösung erfahren konnte. Die Hauptaufgabe mußte sein, die einzelnen Probleme zu stellen und diejenigen Resultate der experimentellen Forschung, welche für ihre Lösung in Betracht kommen, von unwesentlichem Beiwerk auszuwählen und systematisch zu ordnen.

II. Kapitel.

Strukturelle Charakteristik der optischen Frequenzen.

Serienspektrum.

§ 8. Systematik der optischen Eigenfrequenzen.

Eigenfrequenzen werden, wie bereits bemerkt wurde, solche Frequenzen genannt, welche für die Emission und Absorption von Licht durch die Individuen eines Körpers charakteristisch sind. Die Gesamtheit der Eigenfrequenzen eines Körpers heißt sein diskontinuierliches Spektrum. Dieses kann aus mehreren Bezirken bestehen, innerhalb welcher die Eigenfrequenzen kontinuierlich aufeinander folgen. Es sei n_a die größte, n_z die kleinste, n_m die mittlere Frequenz eines solchen Bezirks; ist dann $\frac{n_a - n_z}{n_z}$ sehr klein relativ zur Einheit, so heißt der Frequenzbezirk eine Spektrallinie; ist $\frac{n_a - n_z}{n_z}$ jedoch nicht klein relativ zur Einheit, so heißt der Bezirk Spektralstreifen.

Wie die Erfahrung lehrt, zeigen nun die diskontinuierlichen Spektra der materiellen Individuen einen sehr großen Reichtum an Frequenzen. Zur Erleichterung ihrer Übersicht und Erforschung empfiehlt es sich darum, diejenigen Frequenzen, welche gleiches Verhalten zeigen, in Klassen zusammenzuordnen. Die Frequenzen einer und derselben Klasse werden gleichartigen elektromagnetischen Elementarfeldern eigentümlich sein,

dagegen werden die Elementarfelder verschiedener Klassen sich analog diesen wesentlich voneinander unterscheiden. Bei dieser Ordnung der Eigenfrequenzen in Klassen gleichartigen Verhaltens, also gleichartiger Elementarfelder wird es wünschenswert sein, für die Einordnung in eine Klasse nicht bloß ein Kriterium, sondern mehrere zur Verfügung zu haben. Denn es mag vorkommen, daß in gewissen Fällen ein Kriterium nicht festgestellt werden kann, wohl aber ein anderes. Auch ist zu erwarten, daß es Eigenfrequenzen gibt, deren Stellung zu den Klassen unsicher ist, denen also Kriterien sowohl von der einen wie von der anderen Klasse zukommen.

Die vorliegenden Erfahrungen rechtfertigen nun in der Tat die Teilung der optischen Eigenfrequenzen in zwei große Klassen, nämlich die Klasse der Serienspektra und die Klasse der Bandenspektra. Ein Beispiel für ein Serienspektrum ist die bekannte Linienserie H_α, H_β, usw. des Wasserstoffs, ein Beispiel für ein Bandenspektrum das Bandenspektrum des Stickstoffs oder das ultraviolette Bandenspektrum des Benzols in Dampfform oder in Lösung. Wir werden sehen, daß die Frequenzen dieser zwei Klassen in einer Reihe von Eigenschaften verschieden sind. Wir können darum vermuten, daß die elementaren elektromagnetischen Felder, welche in Emission oder Absorption ein Serienspektrum zeigen, eine wesentlich andere Struktur und Dynamik besitzen als die elementaren Felder der Bandenspektra.

Die Bezeichnung Serie und Bande drückt eine bestimmte relative Anordnung der Frequenzen im Spektrum aus; sie wird indes hier auch auf solche Eigenfrequenzen ausgedehnt, für welche eine serien- oder bandenhafte Anordnung nicht oder noch nicht festgestellt ist, welche indes andere Kriterien mit den Frequenzen der Serien- oder Bandenspektra gemeinsam haben.

§ 9. Die Balmersche Wasserstoffserie.

Im Spektrum des Wasserstoffes hebt sich aus einer großen Anzahl von Linien durch ihre Intensität eine Reihe von Linien

heraus; sie haben von Rot nach Violett fortschreitend die Bezeichnungen H_α, H_β, H_γ usw. erhalten (Fig. 6). Für diese Serie von Linien hat zuerst J. J. Balmer[1]) eine sie zusammenfassende analytische Formel gefunden, sie wird darum die Balmersche Wasserstoffserie genannt. Da nach deren Vorbild auch in den Spektren anderer Elemente Gruppen von Linien zu Serien zusammengefaßt worden sind, so sei sie ausführlicher besprochen.

Es bezeichne λ die Wellenlänge, m eine ganze Zahl in der Reihe 3, 4, 5 usw. Folgende Formel gibt dann mit großer Genauigkeit die Wellenlängen der aufeinander folgenden Glieder der Wasserstoffserie wieder:

$$\lambda = \frac{1}{27418{,}75} \frac{m^2}{m^2 - 4}.$$

Von den nach dieser Formel unendlich vielen möglichen Serien-

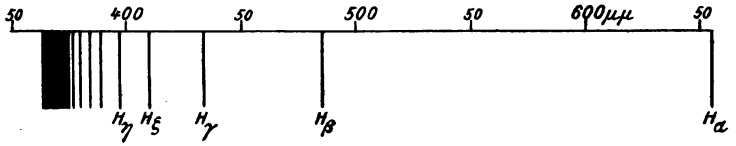


Fig. 6.

frequenzen sind bis jetzt die ersten 31 Glieder beobachtet worden. Die Differenz zwischen den beobachteten Wellenlängen und den nach jener Formel berechneten übersteigt für diese 31 Glieder nicht 0,6 Ångströmeinheiten der Wellenlänge.

Der Balmerschen Formel läßt sich auch folgende Gestalt geben, wenn statt der Wellenlänge λ ihr reziproker Wert $\frac{1}{\lambda}$ eingeführt und nach dem Vorgang von Rydberg zur Vermeidung unbequemer Dezimalstellen mit 10^8 multipliziert wird. Die Größe $\frac{10^8}{\lambda} = n$, also die Anzahl der Wellenlängen auf 1 cm, sei nach

1) J. J. Balmer, Verh. d. Naturf.-Ges. in Basel **7**, 548, 750, 1885; Wied. Ann. **25**, 80, 1885.

Rydberg die Wellenzahl genannt. Man erhält so nach Rydberg

$$\nu = \nu_0 \frac{m^2-4}{m^2} = \nu_0 - \frac{4\nu_0}{m^2} = \frac{N_0}{4} - \frac{N_0}{m^2},$$

wo die Konstante $\nu_0 = 27418{,}7$ und $N_0 = 4\nu_0$ ist.

Gemäß der vorstehenden und der obigen Formel folgt, daß die aufeinanderfolgenden Glieder der Serie mit steigender Ordnungszahl m immer dichter zusammenrücken; so groß indes auch die Ordnungszahl wird, es können die Frequenzen bez. Wellenlängen der Serie nicht einen bestimmten maximalen bez. minimalen Wert, das Serienende, überschreiten. Gemäß der Balmerschen Formel liegt das Ende der Wasserstoffserie bei $\lambda = 3646{,}13$ Å.

§ 10. Das System der Serien.

Bald nach der Aufstellung der Balmerschen Formel wurde von mehreren Seiten das Problem der Zusammenfassung von Spektrallinien in Serien in Angriff genommen. Und noch jetzt werden neue Versuche unternommen, Formeln zu gewinnen, welche in besserer Übereinstimmung mit der Beobachtung als die bis jetzt bekannten Formeln die Wellenlänge von Serienlinien zu berechnen gestatten. Unter den zahlreichen Serienformeln haben zwei die meiste Beachtung gefunden. Die eine wurde von C. Runge[1]) angegeben, die andere von J. R. Rydberg[2]). Von diesen verdient wieder die letztere den Vorzug, weil sie nicht wie jene mit drei speziellen Serienkonstanten, sondern nur mit zwei speziellen Konstanten und einer universellen Konstante arbeitet

1) C. Runge, On the harmonic series of lines in the spectra of the elements. Rep. Brit. Ass. 1888, 576—577.

2) J. R. Rydberg, Recherches sur la constitution des spectres d'émission des éléments chimiques. K. Svenska Vet. Akad. Handl. **23**, Nr. 11, 155 S., 1890; Beiträge zur Kenntnis der Linienspektren. Wied. Ann. **50**, 625, 1893; **52**, 119, 1894; Die neuen Grundstoffe des Cleveïtgases. Wied. Ann. **58**, 674, 1896. La distribution des raies spectrales. Rapp. prés. au congrès intern. de phys. Tome II, 200—224. Paris 1900.

und weil sie besser als die Rungesche Formel die Beziehung zwischen verschiedenen Serien darzustellen erlaubt. Runge selbst hat später die Rydbergsche Formel seiner eigenen vorgezogen. Und so interessant auch die Zusammenstellung der zahlreichen Arbeiten über Serienformeln sein mag, so kann hier nicht der Ort dazu sein. Da auch die neueren Arbeiten[1]) dieser Art gegenüber der Rydbergschen Untersuchung keinen wesentlichen Fortschritt gebracht haben und da die Rydbergschen Formeln, obwohl sie die Wirklichkeit nicht vollkommen exakt wiedergeben, am einfachsten sind und einen klaren Überblick geben, so seien sie hier allein mitgeteilt.

Rydberg behandelt drei Arten von Serien, welche mehr oder minder vollständig ausgebildet in den Spektren einer Reihe von chemischen Elementen vorkommen; er nennt sie Hauptserie, diffuse und scharfe Serie (von H. Kayser und C. Runge erste bez. zweite Nebenserie genannt). Die Linien der Hauptserien zeichnen sich vor den übrigen Linien eines Spektrums im allgemeinen durch ihre große Intensität aus, die Linien der diffusen Serien haben, wenn auch nicht immer, so doch in vielen Fällen weniger scharfe Ränder oder erscheinen breiter als die Linien der scharfen Serien. In der Hauptsache freilich sollen die Worte diffus und scharf in diesem Zusammenhang nur die Bedeutung einer Bezeichnung haben. Zu den bereits von Rydberg aufgefundenen Serienarten trat in neuerer Zeit eine vierte Art; sie wird nach ihrem ersten Beobachter[2]) häufig Bergmann-Serie genannt; sie sei indes diffuse Hauptserie genannt, um ihren Zusammenhang mit der diffusen Nebenserie auszudrücken. Sie und die drei Rydbergschen Serien sollen Grundserien heißen.

Jedes Glied einer Rydbergschen Serie kann sich aus mehreren Komponenten zusammensetzen. Je nachdem das einzelne Glied eine Komponente, zwei oder drei Komponenten umfaßt,

1) Zu erwähnen wäre vor allem die eingehende Arbeit von W. Ritz (Ann. d. Phys. **12**, 264, 1903).

2) Bergmann, Diss. Jena 1907.

heißt sie eine Serie von Einlinien, Dupletts oder Tripletts. Die Komponente eines Gliedes kann selber wieder aus mehreren Teillinien zusammengesetzt sein.

Im Nachstehenden seien zunächst die vier Grundserien durch die Rydbergsche Formel dargestellt und zwar für den Fall, daß das Serienglied ein Triplett ist, also aus drei Komponenten sich zusammensetzt. $\nu = \frac{10^8}{\lambda}$ bedeute wieder die Wellenzahl, N_0 sei die universelle Serienkonstante 109675; p, s, d, Δp seien die speziellen Konstanten der vier Grundserien; die Ordnungszahl m durchlaufe für die aufeinanderfolgenden Glieder die Reihe der Zahlen 1, 2, 3, 4, 5 . . . .

Scharfe Hauptserie.

$$\text{Erste Komponente } \nu_1 = \frac{N_0}{(1+s)^2} - \frac{N_0}{(m+p_1)^2}.$$

$$\text{Zweite Komponente } \nu_2 = \frac{N_0}{(1+s)^2} - \frac{N_0}{(m+p_2)^2}.$$

$$\text{Dritte Komponente } \nu_3 = \frac{N_0}{(1+s)^2} - \frac{N_0}{(m+p_3)^2}.$$

Scharfe Nebenserie (zweite Nebenserie).

$$\text{Erste Komponente } \nu_1 = \frac{N_0}{(1+p_1)^2} - \frac{N_0}{(m+s)^2}.$$

$$\text{Zweite Komponente } \nu_2 = \frac{N_0}{(1+p_2)^2} - \frac{N_0}{(m+s)^2}.$$

$$\text{Dritte Komponente } \nu_3 = \frac{N_0}{(1+p_3)^2} - \frac{N_0}{(m+s)^2}.$$

Diffuse Nebenserie (erste Nebenserie).

Erste Komponente

$$\nu_1' = \frac{N_0}{(1+p_1)^2} - \frac{N_0}{(m+d')^2} \text{ (stärkste Linie),}$$

$$\nu_1'' = \frac{N_0}{(1+p_1)^2} - \frac{N_0}{(m+d'')^2} \text{ (mittlere Linie),}$$

$$\nu_1''' = \frac{N_0}{(1+p_1)^2} - \frac{N_0}{(m+d''')^2} \text{ (schwächste Linie).}$$

Zweite Komponente
$$\nu_2'' = \frac{N_0}{(1+p_2)^2} - \frac{N_0}{(m+d'')^2} \text{ (stärkere Linie)},$$
$$\nu_2''' = \frac{N_0}{(1+p_2)^2} - \frac{N_0}{(m+d''')^2} \text{ (schwächere Linie).}$$

Dritte Komponente
$$\nu_3''' = \frac{N_0}{(1+p_3)^2} - \frac{N_0}{(m+d''')^2}.$$

Diffuse Hauptserie (Bergmann-Serie).

$$\nu_1 = \frac{N_0}{(1+d')^2} - \frac{N_0}{(m+\Delta p)^2},$$
$$\nu_2 = \frac{N_0}{(1+d'')^2} - \frac{N_0}{(m+\Delta p)^2},$$
$$\nu_3 = \frac{N_0}{(1+d''')^2} - \frac{N_0}{(m+\Delta p)^2}.$$

Bei den Duplettserien fehlen in dem vorstehenden System die Glieder ν_3 und ν''', bei den Einlinienserien außerdem die Glieder ν_2 und ν''.

Gemäß den vorstehenden Formeln ist allen Serien die Eigenschaft gemeinsam, daß ihre Frequenzen mit wachsender Ordnungszahl (m) einem maximalen Wert, dem Serienende, sich nähern; unmittelbar vor diesem rücken die Serienglieder sehr dicht zusammen. Die Wellenzahl des Endes ist für die ersten Glieder der vier Grundserien

$$\frac{N_0}{(1+s)^2}, \quad \frac{N_0}{(1+p_1)^2}, \quad \frac{N_0}{(1+p_1)^2}, \quad \frac{N_0}{(1+d')^2}.$$

Zwischen den Komponenten der Glieder der vier Serien bestehen folgende Beziehungen. Die Differenz zwischen den Wellenzahlen der Glieder gleicher Ordnung in der scharfen Hauptserie nimmt mit wachsender Ordnungszahl ab; die Komponenten rücken also mit wachsender Ordnungszahl immer dichter zusammen und fallen im Serienende zusammen. Das gleiche gilt für die Teillinien der ersten und zweiten Komponente der diffusen Nebenserie. Dagegen besitzen die Glieder der scharfen Nebenserie und der diffusen Hauptserie und ebenso die

Gliederkomponenten der diffusen Nebenserie, welche die gleiche Konstante d' haben, eine konstante Differenz ihrer Wellenzahlen längs der ganzen Serie und somit auch in deren Ende; es ist also

$$\nu_1 - \nu_2 = \frac{N_0}{(1+p_1)^2} - \frac{N_0}{(1+p_2)^2},$$

$$\nu_1 - \nu_2 = \frac{N_0}{(1+d')^2} - \frac{N_0}{(1+d'')^2},$$

$$\nu_1'' - \nu_2'' = \frac{N_0}{(1+p_1)^2} - \frac{N_0}{(1+p_2)^2}.$$

Zwischen den vier Serien selber bestehen folgende Beziehungen. Die scharfe Nebenserie und die diffuse Nebenserie haben für homologe Glieder dasselbe Ende. Das erste Glied ($m = 1$) der scharfen Hauptserie und das erste Glied der scharfen Nebenserie haben dieselbe Wellenzahl; diese ist gleich der Differenz der Wellenzahlen des Endes der scharfen Hauptserie und des Endes der scharfen Nebenserie. Ähnlich[1]) ist die Differenz der Wellenzahlen des Endes der diffusen Nebenserie und des Endes der diffusen Hauptserie gleich der Wellenzahl des ersten Gliedes der diffusen Nebenserie.

Bezüglich der Intensitätsverhältnisse der Serienlinien gelten, wenn auch nicht ohne Ausnahme, folgende allgemeinen Sätze. In einer Serie nimmt die Intensität der aufeinanderfolgenden Glieder im allgemeinen mit wachsender Ordnungszahl ab. In der diffusen und in der scharfen Nebenserie ist für eine jede Ordnungszahl die Komponente kleinerer Frequenz intensiver als diejenige der folgenden Komponente. Oder mit anderen Worten in einem Duplett bez. in einem Triplett der diffusen und der scharfen Nebenserie ist die Komponente größerer Wellenlänge intensiver als die zweite bez. dritte Komponente.

1) C. Runge, Phys. Zeitschr. **9**, 1, 1908. Vergl. E. Riecke, Phys. Zeitschr. **9**, 244, 1908; W. Ritz, Phys. Zeitschr. **9**, 244, 1908.

Bei einer scharfen Hauptserie von Dupletts ist dagegen das Umgekehrte der Fall.

Beispiele für die von ihm formulierten Serien hat Rydberg in einer Reihe von Spektren chemischer Elemente aufgefunden auf Grund von Wellenlängenmessungen, die von anderen Autoren ausgeführt worden waren. Das größte Verdienst um die experimentelle Ausarbeitung der Rydbergschen Serien haben sich C. Runge und F. Paschen erworben; jener hat erst unter Hilfe von H. Kayser, später gemeinsam mit F. Paschen genaue Wellenlängenmessungen an einer beträchtlichen Zahl von Spektren ausgeführt zu dem Zweck der analytischen Darstellung von Serien; in neuester Zeit hat F. Paschen durch neue exakte Messungen im Ultrarot die Serienforschung am meisten gefördert.

F. Paschen hat auch zusammen mit W. Ritz die Rydbergsche Seriengruppe durch die Auffindung der zugeordneten und kombinierten Serien in folgender Weise zu einem umfassenden System ausgebaut. Die Prüfung der obigen Rydbergschen Formeln an der Erfahrung hat nämlich ergeben, daß durch sie gliederreiche Serien sich nicht genau, aber immerhin mit großer Annäherung darstellen lassen. Und wenn wir zwar somit auch nicht die exakte Formel einer jeden Serie besitzen, so haben wir doch die Zusammengehörigkeit von Linien zu den vier Grundserien bei einer großen Anzahl von Elementen als sichergestellt zu erachten. Wir können demnach ein jedes Glied einer Serie erstens durch einen Index für die Zugehörigkeit zu einer Serie, zweitens durch einen Index für die Ordnungszahl innerhalb einer Serie kennzeichnen. Und wie nun ein Blick auf die Rydbergschen Serienformeln lehrt, setzt sich die Wellenzahl ν eines jeden Seriengliedes bez. einer jeden Komponente oder Teillinie derselben aus zwei Wellenzahlen oder Termen zusammen, und zwar ist sie gleich der Differenz der konstanten Wellenzahl des Serienendes (Endzahl) und einer durch die Reihe ganzer Zahlen als deren Funktion laufenden Wellenzahl (Laufzahl). Diese, die Laufzahl, ist eine Funktion einer speziellen Serienkonstante $\varkappa$ (p, s, d, Δp) und der Ordnungszahl m; in erster Annäherung

kann die Funktion $\nu\ (m, \varkappa)$ durch die Rydbergsche Funktion $\nu\ (m, \varkappa) = \frac{N_0}{(m + \varkappa)^2}$ dargestellt werden; ist indes einmal die Zugehörigkeit einer Linie zu einer bestimmten Serie erkannt, so ist zur Kennzeichnung ihrer Laufzahl die genaue Kenntnis dieser Funktion für das Weitere nicht mehr notwendig, es genügt hierfür der Index $\nu\ (m, \varkappa)$, wo $\varkappa$ eine spezielle Konstante der Grundserien ist. Ebenso ist die Endzahl eines Seriengliedes, die ja allen Gliedern derselben Serie gemeinsam ist, eine Funktion einer speziellen Serienkonstante μ. Nun hat bereits Rydberg[1]) vermutet, daß auch die Endzahl einer Serienart die Funktion einer Ordnungszahl n sein könne, welche eine Reihe ganzer Zahlen durchläuft und somit für jeden einzelnen Wert von n eine Serie derselben Art liefert. Die Wellenzahlen einer Serienart würden sich demnach durch den Index darstellen lassen: $\nu = \nu\ (n, \mu) - \nu\ (m, \varkappa)$, also als eine Differenz aus einer Endzahl $\nu\ (n, \mu)$ einer Serie bestimmter Art μ und einer Laufzahl $\nu\ (m, \varkappa)$ innerhalb dieser Serie. Durch die vorstehende Formel werden somit einer Grundserie von bestimmter Art (keinster Wert von n) eine Reihe gleichartiger Serien mit identischen Laufzahlen zugeordnet. Ferner läßt sich vermuten, daß auch die Differenzen von je zwei Laufzahlen verschiedener Serienarten Wellenzahlen von Linien liefern, welche in der Erfahrung vorkommen. Es ist das Verdienst von W. Ritz[2]), die reale Bedeutung dieser Ideen Rydbergs erkannt und das Vorkommen von zugeordneten Serien und kombinierten Serienlinien im vorstehenden Sinne nachgewiesen zu haben. Die breite experimentelle Begründung und exakte Durcharbeitung der vorstehenden Rydberg-Ritzschen Erweiterung des Seriensystems verdanken wir Paschen[3]). Im folgenden sei darum auch diejenige Form mitgeteilt, in welcher Paschen das System der Grund-

1) J. R. Rydberg, Rapp. prés. au congrès int. Paris 1900, II, 200.
2) W. Ritz, Phys. Zeitschr. **9**, 521, 1908.
3) F. Paschen, Ann. d. Phys. **27**, 537, 1908; **29**, 625, 1909; **30**, 746, 1909; **33**, 717, 1910; **35**, 860, 1911.

serien, zugeordneten Serien und kombinierten Linien darstellt. Statt der Funktionszeichen $\nu(n, \mu)$ und $\nu(m, \varkappa)$ setzt Paschen für die Endzahl- und Laufzahl zur Abkürzung die Zeichen $n\mu$ und $m\varkappa$. Für den Vergleich des Ritz-Paschenschen Serienschemas mit dem Rydbergschen sei bemerkt, daß in jenem die Serienglieder zum Teil anders nummeriert sind oder andere Ordnungszahlen n und m als in diesem haben.

Scharfe Hauptserie.

$$\nu = 1{,}5\ s - m p_i. \quad \left| \begin{array}{l} m = 2,\ 3,\ 4 \ldots \\ i = 1,\ 2,\ 3. \end{array} \right.$$

Scharfe Nebenserien (zweite Nebenserien).

$$\nu = n p_i - m s.$$

Grundserie $n = 2$, zugeordnete Serien $n = 3,\ 4 \ldots$.

$$m = 1{,}5,\ 2{,}5\ 3{,}5 \ldots\ldots$$

Diffuse Nebenserien (erste Nebenserien).

$$\nu = n p_i - m d^i.$$

Grundserie $n = 2$, zugeordnete Serien $n = 3,\ 4 \ldots$.

$$m = 3,\ 4,\ 5 \ldots m \gtrless n.$$

Diffuse Hauptserie (Bergmannserie).

$$\nu = 3 d^i - m \Delta p.$$

$$m = 4,\ 5 \ldots$$

Kombinierte Serien.

$$\begin{array}{l|l} \nu = 2 p_i - m p_i & m = 3,\ 4,\ 5 \ldots \\ \nu = 2 p_i - m \Delta p & m = 3\,(?),\ 4,\ 5 \ldots \\ \nu = 1{,}5\ s - m d' & m = 3,\ 4,\ 5 \ldots \end{array}$$

Zum Verständnis des vorstehenden Paschenschen Seriensystems ist zu beachten, daß die Berechnung der Wellenzahlen der zugeordneten Nebenserien und der kombinierten Serien die Kenntnis der Grundserien zur Voraussetzung hat. Und zwar müssen von diesen die Wellenzahlen der aufeinanderfolgenden Glieder (Ordnungszahl m) und ihre Endzahlen bekannt sein; die

Differenzen der Wellenzahlen einer Serie gegen die Endzahlen sind dann die Laufzahlen der aufeinanderfolgenden Glieder. Sind diese so berechnet, so liefern ihre Kombinationen miteinander oder mit Endzahlen die Wellenzahlen der zugeordneten und der kombinierten Serien, ohne daß die Kenntnis der Funktionen $\nu\ (n, \mu)$ und $\nu\ (m, \varkappa)$ notwendig ist. Und es sei gleich hier bemerkt, daß nach Paschens Untersuchungen in den Spektren zahlreicher Elemente die Wellenzahlen sehr vieler Linien, die bis jetzt noch nicht Serien zugeordnet waren, mit großer Genauigkeit als Kombinationen aus den Lauf- und Endzahlen der Grundserien sich berechnen ließen und daß umgekehrt Linien zugeordneter oder kombinierter Linien, welche unbekannt waren und sich in der vorstehenden Weise berechnen ließen, wirklich durch die Beobachtung nachgewiesen werden konnten. Aus dieser systematischen und heuristischen Leistung des obigen Seriensystems darf man mit Paschen die Folgerung ziehen, daß die definitive Serienformel jedenfalls wie die Rydbergsche eine Differenz zweier Termen $\nu\ (n, \mu)$ und $\nu\ (m, \varkappa)$ darstellt.

Für das Vorkommen von Serien verschiedener Art in den Spektren der Elemente seien folgende Beispiele angeführt. Bei den Alkalien sind bekannt eine scharfe Haupt- und Nebenserie und eine diffuse Haupt- und Nebenserie, und zwar sind die Serien zumeist Duplettserien. Bei mehreren Elementen der alkalischen Erden sind bis jetzt aufgefunden worden eine scharfe Haupt- und Nebenserie von Tripletts, eine diffuse Nebenserie von Tripletts, eine scharfe Haupt- und Nebenserie von Dupletts und eine diffuse Nebenserie von Dupletts; außerdem sind im Spektrum des Magnesiums zwei Nebenserien von Einzellinien (Rydberg, Fowler) aufgefunden worden. Zink, Cadmium und Quecksilber besitzen scharfe und diffuse Haupt- und Nebenserien von Tripletts und Dupletts, und außerdem hat bei ihnen F. Paschen zwei Nebenserien und eine Hauptserie von Einzellinien aufgefunden. Reich an Serien sind nach C. Runge und F. Paschen auch die Spektren des Sauerstoffs und des Heliums. Jenes Element besitzt eine scharfe und diffuse Haupt- und Nebenserie von Tripletts und zwei Nebenserien

von Dupletts, Helium eine scharfe Hauptserie und Nebenserie von Einzellinien, eine scharfe Haupt- und Nebenserie von Dupletts.

Es ist hier nicht der Raum, die einzelnen bis jetzt aufgefundenen Serien[1]) eingehend zu besprechen. Auch sollen nicht hier, sondern im III. Teil der Atomdynamik die Beziehungen zwischen den Konstanten der Serien der chemischen Elemente behandelt werden. Es sei hier nur noch darauf hingewiesen, daß auch die Balmersche Wasserstoffserie in das System der Rydbergschen Serien paßt. Durch Anwendung eines großen Auflösungsvermögens verschiedener Spektralapparate haben sich wenigstens ihre ersten Glieder als Dupletts erwiesen. Sie stellt also eine Gruppe von zwei Serien dar und zwar ist aus Analogie zu schließen, daß es eine diffuse Nebenserie (erste Nebenserie) ist. Für sie gilt demnach die Rydbergsche Formel, wenn $p_1 = p_2 = p$ gesetzt wird, ihre zwei Serien also als zusammenfallend angenommen werden:

$$\nu = \frac{N_0}{(1+p)^2} - \frac{N_0}{(m+d)^2}.$$

Da nun für die Wasserstoffserie $p = 1$ und $d = 0$ ist, so geht diese Rydbergsche Formel in die spezielle Balmersche über:

$$\nu = \frac{N_0}{(1+1)^2} - \frac{N_0}{m^2} = \frac{N_0}{4} - \frac{N_0}{m^2}.$$

Endlich sei noch erwähnt, daß im Spektrum gewisser Sterne neben der Balmerschen Wasserstoffserie eine Linienserie[2]) aufgefunden wurde, welche nach Rydberg[3]) sich durch die Formel darstellen läßt:

$$\nu = \frac{N_0}{(1+1)^2} - \frac{N_0}{(m+0{,}5)^2} = 27418{,}7 - \frac{109675}{(m+0{,}5)^2}.$$

Sie hat also dasselbe Ende wie die Balmersche Wasserstoffserie. Rydberg faßt sie darum als scharfe Nebenserie

1) Eine ausführliche Zusammenstellung des ganzen Zahlenmaterials über die bekannten Serien hat B. Dunz (Unsere Kenntnisse von den Seriengesetzen der Linienspektra, [S. Hirzel], Leipzig 1911) gegeben.

2) E. C. Pickering, Astrophys. Journ. **4**, 369, 1896; **5**, 92, 1897; H. Kayser, Astrophys. Journ. **5**, 95, 243, 1897.

3) J. R. Rydberg, Astrophys. Journ. **6**, 233, 1897.

(zweite Nebenserie) auf, die Balmersche Nebenserie als diffuse Serie (Grundserie, $n = 1$) und berechnet aus den Serienkonstanten dieser scharfen Nebenserie gemäß dem oben gekennzeichneten Zusammenhang eine scharfe Hauptserie des Wasserstoffs. Das erste Glied dieser Hauptserie (λ 4687,8) ist in der Tat im Spektrum gewisser Sterne beobachtet worden. Endlich scheint Wasserstoff noch eine vierte Serie (zugeordnete diffuse Nebenserie, $n = 2$) zu besitzen. W. Ritz[1]) hat nämlich vermutet, daß analog der Balmerschen Formel

$$n = \frac{N_0}{2^2} - \frac{N_0}{m^2}$$

für Wasserstoff die Formel

$$n = \frac{N_0}{3^2} - \frac{N_0}{m^2}$$

gebildet werden kann. In der Tat konnte F. Paschen[2]) die zwei ersten ($m = 4$ und $m = 5$) Serienglieder, welche diese Formel erwarten läßt, im Ultrarot (λ 18751,3 Å. und λ 12817,6 Å.) auffinden.

Wenn es auch scheint, als ob in das obige System der Rydbergschen Serien und das mit ihm verknüpfte System zugeordneter und kombinierter Serien sich schließlich alle Serienlinien eines chemischen Elementes restlos einordnen lassen werden, so haben wir doch vorderhand noch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß außer den Rydbergschen Gesetzmäßigkeiten in den Spektren gewisser Elemente noch andere Arten von gesetzmäßiger Anordnung von Serienlinien vorkommen. Und solange wir die Rydbergschen Serien oder Serien anderer Art in den Spektren gewisser Elemente nicht kennen, liegt es nahe, in ihnen nach Gruppen von Serienlinien zu suchen, deren Wellenzahlen eine konstante Differenz innerhalb

---

1) W. Ritz, Phys. Zeitschr. **9**, 524, 1908.

2) F. Paschen, Ann. d. Phys. **27**, 537, 1908.

3) Antimon, Arsen, Blei, Zinn: H. Kayser und C. Runge, Abhandl. Berl. Akad. 1894. Kupfer: J. R. Rydberg, Astrophys. Journ. **6**, 239, 1897. Argon: J. R. Rydberg, Astrophys. Journ. **6**, 338, 1897. Palladium, Platin, Ruthenium: H. Kayser, Abhandl. Berl. Ak. 1897. Rhodium: C. P. Snyder, Astrophys. Journ. **14**, 179, 1901.

der Gruppe besitzen. Derartige Gruppen von Linien haben sich in der Tat in verschiedenen Spektren[3]) auffinden lassen.

Als Anhang zu dem vorstehenden Abschnitt sei im folgenden noch eine Zusammenstellung der Arbeiten gegeben, welche auf Gesetzmäßigkeiten in Serienspektren Bezug haben.

Aluminium.

H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **48**, 126, 1893.
F. Paschen, Ann. d. Phys. **29**, 625, 1909.
J. R. Rydberg, Recherches.

Barium.

H. M. Randall, Ann. d. Phys. **33**, 739, 1910.
W. Ritz, Astrophys. Journ. **29**, 243, 1909; Phys. Zeitschr. **9**, 528, 1908.
C. Runge und F. Paschen, Abhandl. d. Berl. Akad. 1902.
J. R. Rydberg, Recherches.
F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **28**, 223, 1908.

Bor.

J. R. Rydberg, Recherches.

Cadmium.

J. S. Ames, Phil. Mag. **30**, 33, 1890.
L. Bell, Amer. Journ. of Sc. **31**, 426, 1886.
W. N. Hartley, Journ. chem. soc. **42**, 390, 1883.
H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **43**, 384, 1891.
F. Paschen, Ann. d. Phys. **30**, 746, 1909.
J. R. Rydberg, Recherches.

Calcium.

A. Fowler, Astrophys. Journ. **21**, 81, 1905.
H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **43**, 384, 1891.
F. Paschen, Ann. d. Phys. **29**, 625, 1909.
W. Ritz, Phys. Zeitschr. **9**, 528, 1908.
C. Runge und F. Paschen, Abhandl. d. Berl. Akad. 1902.
J. R. Rydberg, Recherches; Wied. Ann. **50**, 625, 1893; **62**, 119, 1894.
F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **21**, 195, 1905.

Cäsium.

A. Bergmann, Diss. Jena 1907.
H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **41**, 302, 1890.
F. Paschen, Ann. d. Phys. **29**, 625, 1909; **33**, 717, 1910.
H. M. Randall, Ann. d. Phys. **33**, 739, 1910.
W. Ritz, Phys. Zeitschr. **9**, 527, 1908.
J. R. Rydberg, Recherches.

Gallium.

J. R. Rydberg, Recherches.

Gold.

J. R. Rydberg, Recherches.

Helium.

F. Paschen, Ann. d. Phys. **27**, 537, 1908.
W. Ritz, Ann. d. Phys. **12**, 298, 1903; Phys. Zeitschr. **9**, 528, 1908.
C. Runge und F. Paschen, Berl. Ber. 1895, 639, 749; Nat. **52**, 520, 1895; **53**, 245, 1896.
J. R. Rydberg, Wied. Ann. **58**, 674, 1896.

Indium.

H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **48**, 126, 1893.
J. R. Rydberg, Recherches.

Kalium.

A. Bergmann, Diss. Jena 1907.
H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **41**, 302, 1890.
G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **29**, 398, 1879.
F. Paschen, Ann. d. Phys. **27**, 537, 1908; **33**, 717, 1910.
W. Ritz, Ann. d. Phys. **12**, 444, 1903; Phys. Zeitschr. **9**, 526, 1908.
J. R. Rydberg, Recherches.

Kupfer.

H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **46**, 225, 1892.
H. M. Randall, Ann. d. Phys. **27**, 537, 1908; **33**, 739, 1910.

W. Ritz, Phys. Zeitschr. **9**, 527, 1908.
C. Runge und F. Paschen, Abhandl. d. Berl. Akad. 1902.
J. R. Rydberg, Recherches.

Lithium.

A. Hagenbach, Ann. d. Phys. **9**, 729, 1902.
H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **41**, 302, 1890.
H. Konen und A. Hagenbach, Phys. Zeitschr. **4**, 801, 1903.
Ph. Lenard, Ann. d. Phys. **11**, 636, 1903.
G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **30**, 93, 1880.
F. Paschen, Ann. d. Phys. **33**, 717, 1910.
W. Ritz, Phys. Zeitschr. **9**, 524, 1908.
F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **20**, 188, 1904.
J. R. Rydberg, Recherches.

Magnesium.

A. Fowler, Proc. Roy. Soc. **71**, 419, 1903.
W. N. Hartley, Journ. chem. soc. **42**, 390, 1883.
H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **43**, 384, 1891.
G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **30**, 93, 1880; **32**, 189, 1881.
E. Mascart, C. R. **69**, 337, 1869.
F. Paschen, Ann. d. Phys. **29**, 625, 1909.
C. Runge und F. Paschen, Abhandl. d. Berl. Akad. 1902.
J. R. Rydberg, Recherches.
F. A. Saunders, Phys. Rev. **20**, 117, 1905.

Mangan.

H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **52**, 93, 1894.

Natrium.

H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **41**, 302, 1890.
Ph. Lenard, Ann. d. Phys. **11**, 636, 1903.
G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **29**, 398, 1879.
E. Mascart, C. R. **69**, 337, 1869.
F. Paschen, Ann. d. Phys. **27**, 537, 1908; **33**, 717, 1910.

W. Ritz, Phys. Zeitschr. **9**, 525, 1908.
J. R. Rydberg, Recherches.
A. Schuster, Brit. Ass. 1882, 120.
G. J. Stoney, Phil. Mag. **33**, 503, 1892.
R. W. Wood, Phys. Zeitschr. **10**, 88, 1909; Astrophys. Journ. **29**, 97, 1909.

Quecksilber.

H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **43**, 384, 1891.
F. Paschen, Ann. d. Phys. **30**, 746, 1909.
C. Runge und F. Paschen, Ann. d. Phys. **5**, 725, 1901.
J. R. Rydberg, Recherches.

Radium.

C. Runge und J. Precht, Berl. Ber. 1904, 417.

Rubidium.

A. Bergmann, Diss. Jena 1907.
H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **52**, 93, 1894.
H. Konen und A. Hagenbach, Phys. Zeitschr. **4**, 801, 1903.
F. Paschen, Ann. d. Phys. **33**, 717, 1910.
H. M. Randall, Ann. d. Phys. **33**, 739, 1910.
W. Ritz, Phys. Zeitschr. **9**, 526, 1908.
J. R. Rydberg, Recherches.

Sauerstoff.

F. Paschen, Ann. d. Phys. **27**, 537, 1908.
C. Runge und F. Paschen, Wied. Ann. **61**, 641, 1897.

Schwefel.

C. Runge und F. Paschen, Wied. Ann. **61**, 641, 1897.

Selen.

C. Runge und F. Paschen, Wied. Ann. **61**, 641, 1897.

Silber.

H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **46**, 225, 1892.

H. M. Randall, Ann. d. Phys. **33**, 739, 1910.
J. R. Rydberg, Recherches.

Strontium.

A. Fowler, Astrophys. Journ. **21**, 81, 1905.
H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **43**, 384, 1891.
H. M. Randall, Ann. d. Phys. **33**, 739, 1910.
W. Ritz, Phys. Zeitschr. **9**, 528, 1908.
J. R. Rydberg, Recherches.
C. Runge und F. Paschen, Abhandl. d. Berl. Akad. 1902.
F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **21**, 195, 1905.

Thallium.

A. Cornu, C. R. **100**, 1181, 1895.
H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **48**, 126, 1893.
F. Paschen, Ann. d. Phys. **29**, 627, 1909; **33**, 717, 1910.
J. R. Rydberg, Recherches.

Wasserstoff.

J. J. Balmer, Wied. Ann. **25**, 80, 1885.
H. Kayser, Astrophys. Journ. **5**, 95, 1897.
F. Paschen, Ann. d. Phys. **27**, 537, 1908.
E. C. Pickering, Astrophys. Journ. **4**, 369, 1896; **5**, 92, 1897.
W. Ritz, Phys. Zeitschr. **9**, 521, 1908.
J. R. Rydberg, Astrophys. Journ. **6**, 233, 1897.
G. J. Stoney, Phil. Mag. **41**, 291, 1871; Nat. **21**, 508, 1902.

Zink.

J. S. Ames, Phil. Mag. **30**, 33, 1890.
W. N. Hartley, Journ. chem. soc. **42**, 390, 1883.
H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **43**, 384, 1891.
F. Paschen, **29**, 625, 1909; **30**, 746, 1909.
J. R. Rydberg, Recherches.

§ 11. Nichtformulierte Serienlinien.

Es ist wohl ein Spektrum bekannt, nämlich dasjenige des Heliums, dessen sämtliche Linien zu einem System Rydbergscher

Serien und kombinierter Linien geordnet sind. In den Spektren der anderen Elemente kommen dagegen neben den Rydbergschen Serien noch andere Linien vor, welche wenigstens bis jetzt noch nicht in einen gesetzmäßigen Zusammenhang untereinander oder mit den bekannten Serien gebracht sind. So finden sich im Bogenspektrum des Kaliums neben den Haupt- und Nebenserien und ihren kombinierten Linien noch weitere Linien, die noch nicht in das Rydbergsche System eingeordnet sind. Ebenso enthält das Bogenspektrum des Quecksilbers neben einer scharfen und einer diffusen Nebenserie von Tripletts, einer scharfen Hauptserie von Tripletts und zwei Nebenserien von Einzellinien eine Anzahl anderer noch nicht formulierter Linien. Und läßt man in Quecksilberdampf nicht die relativ langsamen Kathodenstrahlen der positiven Lichtsäule, sondern die schnellen Kathodenstrahlen der negativen Glimmschicht verlaufen, so erhält man neben dem bekannten Spektrum der positiven Säule ein neues ungemein reiches Spektrum [1]), dessen Linien ebenfalls nicht in Serien geordnet sind. In ähnlicher Weise treten in den Emissionsspektren der Dämpfe der Alkalien neben den bekannten Spektren langsamer Kathodenstrahlen in der negativen Glimmschicht, also unter dem Einfluß schnellerer Kathodenstrahlen noch weitere linienreiche Spektra [2]) auf. Weiter sind in den Spektren zahlreicher Elemente bisher überhaupt noch keine Serien aufgefunden worden, vor allem nicht in den linienreichen Spektren, so z. B. von Eisen.

Nun verhalten sich indes derartige nichtformulierte Linien gegenüber einer Steigerung der Temperatur oder des Druckes, sowie vor allem im Magnetfeld ähnlich wie die Linien der Rydbergschen Serien. Wenn also auch das Kriterium der serienhaften Anordnung an ihnen nicht festgestellt werden kann, so weisen sie doch andere Kriterien der Serienlinien auf. Aus diesem Grunde seien sie zu der Klasse

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **16**, 490, 1905.
2) G. Gehlhoff, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 970, 1910; **13**, 183, 1911.

der Serienlinien gerechnet und zum Unterschied von den formulierten Serienlinien nichtformuliert genannt.

Da jedenfalls bestimmte Gruppen von nichtformulierten Serienfrequenzen in dem Spektrum eines Elements einem und demselben elementaren elektromagnetischen Oszillator angehören, so ist wahrscheinlich, daß unter ihnen ein bestimmter Zusammenhang besteht, der sich durch eine analytische Formel ausdrücken läßt. Es ist also zu erwarten, daß sich auch die bis jetzt noch nicht formulierten Serienlinien in Gruppen ordnen lassen. Es ist, wie bereits erwähnt wurde, möglich, daß diese Gruppen nicht den Bau der Rydbergschen haben, sondern von anderer Struktur sind.

§ 12. Struktur von Serienlinien.

Wir haben bis jetzt die formulierten und nichtformulierten Serienlinien stillschweigend als unendlich schmale spektrale Streifen betrachtet und ihnen eine einzige bestimmte Frequenz oder Wellenlänge zugeordnet. In Wirklichkeit besitzt eine Spektrallinie immer eine endliche Breite, setzt sich also aus einer Reihe von Wellenlängen zusammen; die Angabe einer einzigen Wellenlänge für die Linie bezieht sich darum auf ihre Mitte.

Die in einer beobachteten Linie vorkommenden Wellenlängen können erstens in kontinuierlicher Folge sich aneinanderreihen; die Linie heißt dann einfach. Die Breiten einfacher Linien desselben Spektrums können verschieden groß sein. Die Breite einer und derselben Linie hängt von dem Zustande des Aggregats ab, welches sie emittiert. Es ist möglich, daß ein elementarer Oszillator in einem Moment der Emission streng nur eine einzige Frequenz emittiert; nach der Lichtwellenhypothese (§ 43) muß er freilich infolge der Bewegung der in ihm vorkommenden Elektronen unter allen Umständen gleichzeitig verschiedene Frequenzen nach verschiedenen Richtungen emittieren (Doppler-Effekt infolge der Zentrenbewegung § 43). Die Spektrallinie, welche ein Aggregat aussendet, muß darum immer eine endliche Breite besitzen. Eine Verbreiterung einer Spektrallinie von seiten eines Aggregats tritt ferner ein infolge der verschiedenen Bewegung, welche die Träger

der Linie relativ zur Sehachse besitzen (Doppler-Effekt infolge der Trägerbewegung § 25). Endlich kann eine Verbreiterung einer Spektrallinie durch das magnetische oder elektrische Feld eines benachbarten Moleküls hervorgebracht werden (§ 27). Wie leicht zu erkennen ist, gehört die Lehre von der Verbreiterung von Spektrallinien zu den Aufgaben der Mediumdynamik.

Der zweite Fall der Linienstruktur wird durch die komplexe Linie gegeben. Eine solche Linie liegt vor, wenn innerhalb der Ränder einer Linie (größte und kleinste Frequenz) die in ihr vorkommenden Wellenlängen nicht kontinuierlich, sondern diskontinuierlich wie die Linien im ganzen Spektrum verteilt sind. Es setzt sich also eine komplexe Linie aus mehreren Linien zusammen, von denen jede eine endliche Breite besitzt. Die Komponenten einer komplexen Linie werden öfter als Hauptlinie und Trabanten nach dem Verhältnis ihrer Intensitäten unterschieden.

Es liegt auf der Hand, daß die Auseinanderlegung einer komplexen Linie in Komponenten, deren Wellenlängen nur sehr wenig voneinander verschieden sind, die Anwendung von Spektralapparaten verlangt, deren Auflösungsvermögen $\frac{\lambda}{\delta\lambda}$ sehr groß (größer als 100000) ist. Darum konnte die Struktur komplexer Linien erst nach der bewundernswerten Entwicklung der spektralanalytischen Technik in neuerer Zeit erforscht werden.

Es hat sich ergeben, daß im allgemeinen nur die Linien der Elemente großen Atomgewichts eine komplexe Struktur besitzen. Daß bei Anwendung noch größeren Auflösungsvermögens auch bei den Linien der leichten Elemente Komplexität gefunden wird, ist möglich. Indes dürfte in der Verbreiterung und dem dadurch bewirkten Zusammenfließen der Komponenten infolge des Doppler-Effekts, den die Träger- oder Zentrenbewegung veranlaßt, der Trennung von sehr nahe benachbarten Komponenten einer Linie eine Grenze gesetzt werden.

Die Serienlinien des Spektrums eines und desselben Elements zeigen im allgemeinen eine verschiedene Komplexität. Neben ein-

fachen Linien kommen z. B. im Spektrum des Quecksilbers Linien von 2—10 Komponenten vor.

Ein Zusammenhang zwischen Struktur einer Spektrallinie und ihrer Zugehörigkeit zu einer Rydbergschen Serie ist bis jetzt noch nicht aufgefunden worden. Auch läßt sich bis jetzt noch keine Gesetzmäßigkeit in der Linienstruktur erkennen. Gewisse Regelmäßigkeiten in der Struktur von Quecksilberlinien hat H. Nagaoka[1]) aufgefunden.

Ein Versuch, die Komplexität der Struktur der Serienlinien aus einer Eigenschaft der elementaren Oszillatoren jetzt schon ableiten zu wollen, wäre aussichtslos. Wir müssen uns gegenüber dieser Erscheinung vorderhand auf die Sammlung von Beobachtungsmaterial beschränken. Einen bis zum Jahre 1908 reichenden Bericht über die Struktur von Spektrallinien hat O. v. Baeyer[2]) verfaßt; die seitdem hierüber erschienene Literatur ist im nachstehenden zusammengestellt.

H. Brotherus, Photometrische Untersuchung der Struktur einiger Spektrallinien. Phys. Zeitschr. **12**, 193, 1911.

H. Gale u. H. B. Lemon, Die Analyse der hauptsächlichen Quecksilberlinien mittels des Beugungsgitters und eine Gegenüberstellung mit den nach anderen Methoden gewonnenen Ergebnissen. Phys. Zeitschr. **11**, 209, 1910.

M. Glagelew, Zur Frage nach dem feinsten Bau der Spektrallinien des Quecksilbers. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 450, 1910.

L. Janicki, Die Beschaffenheit der Spektrallinien der Elemente. I. Ann. d. Phys. **29**, 833, 1909.

G. F. Hull, On the apparent periodicity in the spacing of the satellites of some of the mercury lines. Astrophys. Journ. **32**, 226, 1910.

H. Lunelund, Über die Struktur einiger Spektrallinien und ihren Zeeman-Effekt in schwachen Magnetfeldern. Ann. d. Phys. **34**, 505, 1911.

1) H. Nagaoka, Phys. Zeitschr. **10**, 607, 1909.

2) O. v. Baeyer, Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 50, 1909.

H. Nagaoka, On the complex structure of some spectrum lines of mercury, Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. **5**, 2, 1909. Arch. sc. phys. et nat. **27**, 479, 1909.
Über die Struktur der Spektrallinien des Quecksilbers. Phys. Zeitschr. **10**, 609, 1909.
H. Stansfield, The echelon spectroscope, its secondary action and the structure of the green mercury line. Phil. Mag. **18**, 371, 1909.

§ 13. Schlüsse aus der Serienstruktur.

Die Gesetzmäßigkeit des Baues der Rydbergschen Serien mußte die Vermutung nahe legen, daß sie einen Weg zur Erkenntnis der Struktur und Dynamik derjenigen elementaren Oszillatoren zeigen würde, welchen die Serienfrequenzen eigentümlich sind. Diese Vermutung mag auch der Ansporn gewesen sein, möglichst viele Serien aufzufinden und nach Serienformeln zu suchen, welche noch besser als die Rydbergschen die Wirklichkeit darstellen. Auch ist wohl auf Grund jener Vermutung die Bedeutung der Spektralserien für die Erforschung der elementaren Oszillatoren überschätzt worden. Indes hat sich jene Vermutung bis jetzt leider noch nicht bestätigt. Und so bedeutsam die phänomenologische Erkenntnis der serienhaften Struktur von optischen Eigenfrequenzen ist, so hat sie sich bis jetzt doch noch nicht zu einer Erkenntnis der Dynamik oder Kinematik der elementaren Oszillatoren erweitert. Es lassen sich aus der Serienstruktur bis jetzt nur folgende unbestimmte Schlüsse ziehen.

Die Tatsache, daß sich eine Reihe von Frequenzen in einer Formel als Funktion aufeinanderfolgender ganzer Zahlen zusammenfassen läßt, macht die Folgerung wahrscheinlich, daß alle Frequenzen einer und derselben Serie demselben elementaren Oszillator eigentümlich sind. Diese Vermutung wird, wie später dargelegt wird, durch weitere Erfahrungen gestützt.

Weniger sicher ist dagegen die Annahme, daß die scharfe Haupt- und Nebenserie, die diffuse Haupt- und Nebenserie ihren Sitz in demselben elementaren Oszillator haben. Zwar spricht für eine solche Annahme, daß

zwischen den vier Grundserien ein Zusammenhang besteht und aus den Laufzahlen von Linien, welche den Serien verschiedener Arten angehören, die kombinierten Linien sich berechnen lassen. Indes wäre ein solcher Zusammenhang auch dann zu erwarten, wenn die Grundserien verschiedenen Oszillatoren eigentümlich sind, zwischen denen als Teilen desselben Atoms eine bestimmte Beziehung besteht.

Der Umstand, daß in allen Rydbergschen Serien der verschiedenen chemischen Elemente, in deren Spektren sie bis jetzt aufgefunden sind, dieselbe Konstante N_0 vorkommt, läßt vermuten[1]), daß in allen chemischen Elementen derselbe elementare Oszillator enthalten ist und daß lediglich die spektrale Lage seiner Serienfrequenzen entsprechend den speziellen Serienkonstanten von Element zu Element durch den Einfluß der speziellen Atomstruktur geändert ist. Diese Vermutung steht im Einklang mit der Archionenhypothese (A I, 67), nach welcher alle chemischen Elemente aus gleichartigen Archionen und Elektronen aufgebaut sind.

Eine überzeugende kinematische oder dynamische Deutung der Folgerung, daß alle Frequenzen derselben Serie demselben elementaren Oszillator eigentümlich sind, ist bis jetzt noch nicht gegeben. Angenommen, diese Folgerung ist richtig, so muß zunächst festgestellt werden, daß der elementare Oszillator, wenn er in verschiedenen Frequenzen Schwingungen ausführt, sich jedenfalls in verschiedenen Zuständen befindet; dies folgt allein aus der Verschiedenheit der Frequenzen. Welcher Art indes diese verschiedenen Zustände sind, darauf läßt sich bis jetzt keine sichere Antwort finden.

Man kann erstens an die Annahme denken, daß sich in dem elementaren Oszillator, ähnlich wie in einem endlichen elastischen Aggregat, z. B. einer Saite oder einer Membran, stehende Schwingungen ausbilden, daß also von Frequenz zu Frequenz einer Serie die Zahl der Knoten und Bäuche in dem schwingenden

1) Vergl. J. Stark, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 405, 1911.

elementaren elektromagnetischen Oszillator verschieden groß ist. Indes können dann gemäß dem wirklichen Bau einer Serie die Frequenzen der in dem elementaren Oszillator möglichen stehenden Schwingungen nicht in dem einfachen Zahlenverhältnis der Frequenzen von Grundschwingung von Oberschwingungen endlicher elastischer Aggregate stehen. Es müßte also, um in der Sprache der Dynamik der elastischen Schwingungen zu bleiben, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schwingungen im Oszillator eine Funktion der Wellenlänge sein in der Weise, daß mit abnehmender Wellenlänge die Frequenz einem endlichen Wert zustrebt. Eine derartige Beziehung wäre nun allerdings als Folge aus dem Umstand zu erwarten, daß, auch wenn der elementare elektromagnetische Oszillator aus einer großen Zahl von Quanten aufgebaut ist, diese Zahl doch immerhin eine endliche ist; wenn also die Änderung der Zahl der in einer stehenden Welle enthaltenen Quanten von Frequenz zu Frequenz nicht mehr sehr klein ist relativ zu der Zahl selber, dann ist eine gleichzeitige Änderung des Verhältnisses von Knotenabstand zur Schwingungsdauer zu erwarten, und als kleinste Wellenlänge käme diejenige in Betracht, welche in jeder stehenden Welle je nur ein elektrisches Quantum enthält. Indes geht mit dieser Modifikation der Hypothese der stehenden Schwingungen auf Grund der elementaren Natur des Oszillators der Serienfrequenzen der Vorteil verloren, die Mediumdynamik der elastischen Schwingungen auf die elementaren elektromagnetischen Oszillatoren übertragen zu können. Und man tut besser, nicht einen mediumdynamischen Ausgangspunkt zur dynamischen oder kinematischen Deutung der Serienstruktur zu wählen, sondern von vornherein das Problem atomdynamisch zu behandeln.

Eine zweite Annahme über die verschiedenen Zustände eines elementaren Oszillators ist folgende. Der Oszillator kann, wenn er in verschiedenen Serienfrequenzen schwingt, in verschiedenen Deformationen sich befinden, sei es, weil er verschiedene Mengen von Energie aufgenommen hat, sei es, weil er verschiedene Stellungen und somit verschiedenartige elektromagnetische Koppelungen relativ zu den benachbarten elementaren Feldern desselben

Atoms eingenommen hat. Da es sehr wahrscheinlich ist, wie bereits bemerkt wurde, daß in einem chemischem Atom mehrere elementare elektromagnetische Felder vorkommen, die untereinander elektromagnetisch gekoppelt sind, wie es die Archionenhypothese annimmt, so ist zu erwarten, daß die Schwingungen eines Oszillators durch Schwingungen der elektromagnetischen Koppelung mit benachbarten Oszillatoren und wieder durch deren Vermittlung durch die Schwingungen von benachbarten Oszillatoren selber hinsichtlich ihrer Frequenz beeinflußt werden. Hierbei brauchen nicht alle ins Spiel tretenden Schwingungen der elementaren Felder am Lichtumsatz sich zu beteiligen; die Einnahme oder Ausgabe von Lichtenergie mag vielmehr bei geringer Energiemenge nur auf ausgezeichnete Schwingungen sich beschränken und erst bei elementar konzentriertem Lichtumsatz auch auf weitere Frequenzen übergreifen. Wenn es nun auch sehr wahrscheinlich ist, daß durch die elektromagnetische Koppelung der elementaren Oszillatoren eines chemischen Atoms eine Vervielfältigung der Frequenzen des einzelnen elementaren Oszillatorfeldes bedingt wird, so lassen sich doch bis jetzt aus dieser Hypothese allein auf Grund der Struktur der Serienspektra keine bestimmten Folgerungen ziehen. So läßt sich nicht sicher sagen, ob durch die atomische Koppelung der elementaren Oszillatoren der zusammengesetzte Bau von Serienlinien, die Vervielfältigung einer Frequenz zu einer Serie oder gar zu dem System der Rydbergschen Serien bewirkt wird; es muß jedenfalls vorderhand mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß einerseits ein elementarer Oszillator für dieselbe Koppelung mit benachbarten Oszillatoren einer Reihe von Eigenfrequenzen fähig ist und daß diese andererseits durch die schwingende oder stationär geänderte Koppelung mit benachbarten Oszillatoren verschoben und vervielfältigt werden können. Von diesem Standpunkt aus wird verständlich, wie in dem Reichtum des Linienspektrums eines chemischen Elements die Mannigfaltigkeit der elektromagnetischen Relationen im Innern seiner Atome zum Ausdruck kommen kann.

So gering und so wenig bestimmt die vorstehende Ausbeute der phänomenologischen Resultate über die Struktur der Serienspektra ist, so tut man doch besser, sich auf sie zu beschränken oder zu weiterer Analyse andere Erfahrungen mit ihnen zu verbinden, als nach einer speziellen Deutung derselben allein auf Grund der Serienstruktur zu suchen. Derartige Deutungsversuche müssen von vornherein auf einen falschen Weg geraten, wenn sie den Schwingungsvorgang der elementaren Oszillatoren in Analogie zu den Schwingungen eines endlichen Oszillators oder eines Mediums setzen, und es liegt die psychische Gefahr nahe, durch die Analogisierung eines bekannten Vorgangs mit dem unbekannten diesen erklären zu wollen. Insofern die Oszillatoren der Serienfrequenzen elementar sind, ist ihre Dynamik vielleicht prinzipiell von derjenigen endlicher Oszillatoren verschieden und will neu für sich erkannt werden.

Im Folgenden seien noch eine Reihe von Versuchen zusammengestellt, welche auf die dynamische Interpretation der Struktur der Serienspektra Bezug haben.

J. S. Ames, On relations between the lines of various spectra, with special reference to those of cadmium and zinc and a redetermination of their wave-lengths. Phil. Mag. **30**, 33, 1890.

A. L. Bernoulli, Atomzerfall und Serienspektren. Phys. Zeitschr. **9**, 745, 1908.

V. Carlheim-Gyllensköld, Über den Ursprung der Bandenspektra. Svenska Vet.-Akad. Handl. **42**, No. 8, 1907.

A. Cornu, Sur les raies spontanément renversables et l'analogie de leurs lois de répartition et d'intensité avec celles des raies de l'hydrogène. C. R. **100**, 1181, 1895.

H. Deslandres, Caractères principaux des spectres de lignes et de bandes. Considérations sur les origines de ces deux spectres. C. R. **137**, 1013, 1903.

G. F. Fitzgerald, Note on Prof. Eberts estimate of the radiating power of an atom, with remarks on vibrating systems giving special series of overtones like those given out by some molecules. Rep. Brit. Ass. 1894, S. 689.

J. Fredholm, Über die Theorie der Spektren. C. R. **142**, 506, 1906.

A. Garbasso, Über die Theorie der Spektralanalyse. Boltzmann-Festschrift 1904, S. 469.

Über die Theorie der Spektra mit Dupletts. N. Cim. **17**, 293, 1909.

Die Konstitution der materiellen Atome. N. Cim. **17**, 117, 1909.

G. Halm, Über den Bau der Serien der Linien- und Bandenspektra. Edinb. Trans. **41**, III, 551, 1905.

A. S. Herschel, On a relation between the spectrum of hydrogen and acoustics. Astrophys. Journ. **7**, 154, 1898.

The Rydberg-Schuster law of elementary spectra. Nat. **55**, 271, 1897.

G. Jaumann, Zur Kenntnis des Ablaufs der Lichtemission. Wied. Ann. **53**, 832, 1894.

J. H. Jeans, The mechanism of radiation. Phil. Mag. **2**, 421, 1901.

V. A. Julius, Over de lineaire spectra der elementen, en over de dubbelijnen in de spectra van natrium, magnesium en aluminium. Natuurk. Verh. Ak. Wet. Amsterdam **26**, 1888.

Kelvin, Über Ätherbewegungen, hervorgerufen durch Kollision von Atomen oder Molekülen mit oder ohne Elektronen. Phys. Zeitschr. **9**, 2, 1908.

F. Koláček, Über elektrische Oszillationen in einer leitenden und polarisationsfähigen Kugel. Ein Beitrag zur Theorie der Spektra einfachster Beschaffenheit. Wied. Ann. **58**, 271, 1896.

R. v. Kövesligethy, Grundzüge einer theoretischen Spektralanalyse. Schmidt, Halle 1890.

J. Larmor, On the theory of the magnetic influence on spectra. Phil. Mag. **44**, 503, 1897.

F. Lindemann, Zur Theorie der Spektrallinien. Münch. Ber. **31**, 441, 1901; **33**, 27, 1903.

G. Loschmidt, Schwingungszahlen einer elastischen Hohlkugel. Wien. Ber. **93**, 434, 1886.

H. Nagaoka, Über ein die Linien- und Bandenspektren sowie die Erscheinungen der Radioaktivität veranschaulichendes dynamisches System. Phil. Mag. **7**, 445, 1904. Phys. Zeitschr. **5**, 517, 1904.

P. G. Nutting, Atomstruktur im Lichte der Linienspektren. Nat. **70**, 342, 1904.

Th. Preston, On the general extension of Fourier's theorem. Phil. Mag. **43**, 281, 1897.

Rayleigh, On the propagation of waves along connected systems of similar bodies. Phil. Mag. **44**, 356, 1897.

On isoperiodic systems. Phil. Mag. **46**, 567, 1898.

M. Reinganum, Über eine mögliche Beziehung der Serienspektren zum Atomvolumen. Phys. Zeitschr. **5**, 302, 1904.

E. Riecke, Zur Dynamik der Serienschwingungen eines Linienspektrums. Phys. Zeitschr. **1**, 10, 1899; **2**, 107, 1900.

Zur Kinetik der Serienschwingungen eines Linienspektrums. Ann. d. Phys. **1**, 399, 1900.

W. Ritz, Magnetische Atomfelder und Serienspektren. Ann. d. Phys. **20**, 660, 1908.

C. Runge, On the line spectra of the elements. Nat. **45**, 607, 1892; **46**, 100, 200, 247, 1892.

G. A. Schott, Eine kinematische Erklärung der Gruppen von Spektrallinien mit konstanter Frequenzdifferenz. Phil. Mag. **12**, 579, 1906.

Zur Erklärung der Spektrallinien. Phys. Zeitschr. **9**, 214, 1908.

A. Schuster, On a new law connecting the periods of molecular vibrations. Nat. **55**, 200, 1896.

G. J. Stoney, On the cause of the interrupted spectra of gases. Phil. Mag. **41**, 291, 1871.

On the cause of double lines and of equidistant satellites in the spectra of gases. Dublin Trans. **4**, 563, 1891.

Analysis of the spectrum of sodium, including an inquiry into the true place of the lines, that have been regarded as satellites. Phil. Mag. **33**, 503, 1892.

On the line spectra of the elements. Nat. **46**, 29, 126, 222, 268, 1892.

On motions competent to produce groups of lines which have been observed in actual spectra. Brit. Ass. 1895, S. 610.

W. Sutherland, The cause of the structure of spectra. Phil. Mag. **2**, 245, 1901.

P. Zonta, Über die Theorie der mehrfachen Spektra. N. Cim. **11**, 237, 1906.

Bandenspektrum.

§ 14. Das Deslandressche Bandensystem.

Neben der Klasse der Serienspektren ist als zweite große Klasse von optischen Eigenfrequenzen diejenige der Bandenspektren bezeichnet worden. Zu den Kriterien, in denen sich die Bandenspektra von den Serienspektren unterscheidet, gehört auch ihre Struktur. Auch bei den Bandenspektren haben sich Linien zu Reihen zusammenordnen und ihre Wellenzahlen durch eine Formel als Funktion der Reihe ganzer Zahlen zusammenfassen lassen.

Das Verdienst, den gesetzmäßigen Bau der Bandenspektra erforscht zu haben, gebührt H. Deslandres[1]). Er hat eine große

1) H. Deslandres, Spectres de bandes de l'azote; son origine. C. R. **100**, 1256, 1885; Rélations entre le spectre de la vapeur d'eau et les bandes telluriques *A*, *B*, *α* du spectre solaire. C. R. **100**, 854, 1885; Spectre du pôle négatif de l'azote. Loi générale de répartition des raies dans les spectres de bandes. C. R. **103**, 375, 1886; Loi de répartition des raies et des bandes, commune à plusieurs spectres de bandes. Analogie avec la loi de succession des sons d'un corps solide. C. R. **104**, 972, 1887; Spectre de bandes ultra-violet des composés hydrogénés et oxygénés du carbone. C. R. **106**, 842, 1888; Spectres des bandes ultra-violets avec une faible dispersion. Ann. chim. et phys. **15**, 5—86, 1888; Sur les spectres de bandes du carbone dans l'arc électrique; réponse à une note de M. M. Kayser et Runge. Journ. de phys. **10**, 276, 1891; Méthode nouvelle pour la recherche des bandes faibles dans les spectres de bandes. Application au spectre des hydrocarbures. C. R. **112**, 661, 1891; Sur les spectres de bandes de l'azote. C. R. **134**, 747, 1902; Simplicité des spectres de la lumière cathodique daus les gaz azotés et carbonés. C. R. **137**, 457, 1903; Caractères principaux des spectres de lignes et de bandes. Considérations sur les origines de ces deux spectres. C. R. **137**, 1013, 1903; Loi générale de distribution des raies dans les spectres de bandes. Vérification précise avec le deuxième groupe de bandes de l'azote. C. R. **138**, 317, 1904; Étude du troisième groupe de bandes de l'air avec une forte dispersion. C. R. **139**, 584, 1904; Groupe de bandes negatif de l'air avec une forte dispersion. Variations du spectre avec la pression. C. R. **139**, 1174, 1904; **140**, 176, 1905.

Zahl von Bandenspektren, zum größten Teil auf Grund eigener Messungen, strukturell analysiert und anderen Autoren auf diesem Gebiet den Weg gezeigt. Die erste Reihe seiner Arbeiten fällt in die Zeit von 1885 bis 1888, die zweite Reihe, die mit verbesserten Hilfsmitteln durchgeführt wurde, in die Zeit von 1902 bis 1905. Da die Darstellung der Struktur der Bandenspektra in H. Kaysers Handbuch der Spektroskopie die Arbeiten von H. Deslandres nicht in allen Punkten richtig wiedergibt, so ist ein eingehender sachgemäßer Bericht über diesen Teil der Spektralanalyse von anderer Seite erwünscht. Hier kann lediglich ein Überblick über die Resultate von Deslandres gegeben werden. Um die Bezugnahme auf die Arbeiten dieses Forschers zu erleichtern, sei hier seine Bezeichnungsweise angenommen; so bedeute N die Wellenzahl $\left(\frac{10^8}{\lambda}\right)$.

Nach Deslandres lassen sich die Wellenzahlen einer Reihe von Spektrallinien, sie wird Bande genannt, durch die Formel darstellen: $N = A(m + \alpha)^2 + c$. Hierin sind A, α und c Konstanten, m ist ein Glied aus einer Reihe ganzer Zahlen. Die Wellenzahlen bilden gemäß dieser Formel arithmetische Reihen zweiter Ordnung. Sie wachsen bei positivem Vorzeichen von A mit zunehmender Ordnungszahl m, die Bande läuft dann strukturell von längeren nach kürzeren Wellen oder ist nach Violett abschattiert; bei negativem Vorzeichen von A nehmen die Wellenzahlen mit wachsender Ordnungszahl ab, die Bande läuft von kürzeren nach längeren Wellen oder sie ist nach Rot abschattiert. Die Differenzen zwischen den Wellenzahlen der aufeinanderfolgenden Glieder einer Bande nehmen gemäß Formel und Erfahrung mit wachsender Ordnungszahl zu; die Linien einer Bande rücken also mit wachsendem Abstand von ihrem Anfang immer weiter auseinander. Der Anfang der Bande wird ihre Kante oder Grundlinie genannt.

Die Deslandressche Bandenformel stellt als Interpolationsformel nur eine beschränkte Zahl von Bandengliedern in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung dar. Wird der Vergleich

der Formel mit der Erfahrung auf mehr als ungefähr 50 Glieder ausgedehnt, so zeigt sich zumeist eine mit der Ordnungszahl wachsende Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung. Dieser Gültigkeitsbereich der Formel ist indes so groß, daß sie nicht als reine Interpolationsformel, sondern in erster Annäherung als der gesetzmäßige Ausdruck des strukturellen Zusammenhangs zwischen Bandenlinien betrachtet werden kann. Gemäß dem Vorstehenden darf man nicht folgern, daß die Wellenzahlen einer Bande von einem endlichen Wert bis in das Unendliche laufen. Eine derartige formale unbeschränkte Diskussion der Bandenformel entspricht weder der ursprünglichen Aufgabe der Formel, noch wird sie durch die Erfahrung bestätigt. Über die Gültigkeitsgrenze und Genauigkeit seiner Bandenformel hat sich Deslandres selbst eingehend geäußert (C. R. **139**, 589, 1904).

Im allgemeinen gehen von den Stellen in der Nähe einer Bandenkante mehrere Banden von vorstehendem Bau aus. Insofern sie identischen oder sehr ähnlichen Bau haben und sich ihre Linien zu Dupletts, Tripletts, Sextupletts oder Oktupletts gruppieren, lassen sie sich in ihrer Gesamtheit als eine einzige Bande auffassen, deren Glieder aus mehreren Komponenten sich zusammensetzen; ähnlich wie bei den Serien gibt es also auch hier Einlinienbanden, Duplett-, Triplettbanden usw.

In vielen Bandenspektren kommen an einer Stelle im Spektrum mehrere Banden vor, welche schon dem ersten Blick gesetzmäßig in bezug aufeinander gelagert erscheinen. Nach Deslandres lassen sich die Kanten aufeinanderfolgender Banden im allgemeinen wieder in eine arithmethische Reihe ordnen; sie sei Bandengruppe genannt. Es werden also die Wellenzahlen einer solchen Reihe von Bandenkanten durch die Formel gegeben

$$Bn^2 + \beta,$$

wo n eine Reihe ganzer Zahlen durchläuft.

Weiter können nun in demselben Spektrum gleichzeitig mehrere Bandengruppen vorkommen; sie besitzen dann nach Deslandres identischen oder ähnlichen Bau und lassen sich

wieder in eine Reihe ordnen, welche durch die Reihe der Werte einer Funktion $\varphi(p^2)$ aufeinanderfolgender ganzer Zahlen (p) sich darstellen läßt. Eine derartige gesetzmäßige Reihe von Bandengruppen heißt Bandensystem.

Nach Deslandres lassen sich somit die in einem Bandensystem vorkommenden Wellenzahlen durch folgende Formel darstellen:

$$N = f(n^2, p^2) \asymp m^2 + Bn^2 + \varphi(p^2).$$

Hierin ist p die Ordnungszahl einer Bandengruppe, n diejenige einer Bande in einer Gruppe, m diejenige eines Gliedes in einer Bande. Um Unterschiede zwischen verschiedenen Banden auszudrücken, ist die Konstante A der einzelnen Bande als Funktion der Ordnungszahl der Bande (n) bzw. der Bandengruppe (p) eingeführt. Die Ordnungszahl der Glieder einer Bande durchläuft im allgemeinen eine große, aber wahrscheinlich nicht unbeschränkte Zahl von Werten (0 bis 50 oder bis 170); die Reihe der Ordnungszahlen n und p umfaßt dagegen zumeist weniger als 10 Werte.

Als Beispiel sei das Spektrum der negativen Banden des Stickstoffs angeführt. Dieses Bandensystem setzt sich nach Deslandres aus fünf Bandengruppen zusammen; von diesen umfaßt die erste 3, die zweite 5, die dritte und vierte je 4, die fünfte 2 Banden; jede Bande besteht, wie zum Teil erwiesen, zum Teil zu vermuten ist, aus Dupletts, von denen die ersten 30—100 Glieder aufgefunden sind.

Bei einem Versuch, die Deslandressche Bandenformel durch eine andere zu ersetzen, hat T. N. Thiele[1]) die Vermutung ausgesprochen, daß die Differenzen der aufeinanderfolgenden Wellenzahlen einer Bande mit zunehmender Ordnungszahl erst bis zu einem Maximum wachsen, dann aber wieder abnehmen bis zur Erreichung einer neuen Kante. Gemäß dieser Vorstellung würde eine nach kürzeren Wellen abschattierte Bande sich fortsetzen und ihr Ende finden in einer nach längeren Wellen abschattierten

1) T. N. Thiele, Astrophys. Journ. **6**, 65, 1897.

Bande. Nun sind zwar, wie der Verfasser[1]) vermutete und die Erfahrung in mehreren Fällen bestätigte (§ 21, 37), zwei Bandenarten, die kurz- und langwellige, in der Weise miteinander gekoppelt, daß die Emission in einer kurzwelligen mit der Emission in der zugeordneten langwelligen Bande verknüpft ist; auch scheinen diese nach kürzeren, jene nach längeren Wellen im Sinne der Deslandresschen Bandenformel abschattiert zu sein. Indes hat sich bis jetzt noch kein Beispiel für die strukturelle Verknüpfung zweier Banden von entgegengesetzter Richtung nach Thieles Hypothese auffinden lassen. Die Annahme Thieles und Kings[2]), daß gewisse unscharfe Banden zwischen λ 3160 und λ 3465, die bei sehr langer Exposition mit dem Kohlenbogen erhalten werden, die Fortsetzung der bekannten nach Ultraviolett abschattierten Cyanbanden im Violett seien, ist wahrscheinlich unrichtig. Einmal hat nämlich P. Weiß[3]) gezeigt, daß die numerischen Beziehungen zwischen den Kanten der zwei Bandenarten nichts beweisen. Und sodann wäre nicht zu verstehen, daß zwei zusammengehörige Banden so gewaltig verschiedene Intensitäten besitzen sollten. Jene unscharfen Banden werden nämlich erst dann photographisch sichtbar, wenn die Cyanbanden bereits vollkommen überexponiert sind.

Im folgenden sind noch diejenigen Arbeiten zusammengestellt, welche, außer denjenigen von Deslandres, die Struktur von Banden zum Gegenstand haben.

Aluminium.

J. Lauwartz, Über Messungen und Gesetzmäßigkeiten im Bandenspektrum der Tonerde. Zeitschr f. wiss. Phot. **1**, 160, 1903.

Barium.

L. Börsch, Das Bandenspektrum des Bariums und Untersuchungen über die Struktur der Banden in den Bariumhalogenverbindungen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **7**, 297, 1909.

---

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. **9**, 85, 1908.
2) A. S. King, Astrophys. Journ. **14**, 323, 1901.
3) P. Weiß, Le Rad.

Ch. M. Olmsted, Die Bandenspektren nahe verwandter Verbindungen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **4**, 255, 1906.

J. Rösch, Untersuchungen über die Struktur der Banden im Spektrum der Effektkohlen sowie des Bariumfluorids. Diss. Bonn 1906.

Borsäure.

Lecoq de Boisbaudran, Sur le spectre de l'acide borique. Sur quelques particularités observées dans les recherches d'analyse spectrale. C. R. **76**, 833, 1873.

Calcium.

Ch. M. Olmstedt, s. Barium.

J. Rösch, Untersuchungen über die Struktur der Banden im Spektrum der Effektkohlen sowie die Bariumfluorids. Diss. Bonn 1906.

Chlorchromsäure.

A. Cornu, Journ. de phys. **1**, 63, 1872.

G. J. Stoney and J. E. Reynolds, On the absorption spectrum of chlorochromic anhydride. Phil. Mag. **42**, 41, 1871.

Jod.

R. Thalén, Jodgasens Absorptionsspectrum. Sv. Vet. Akad. Handl. **8**, Nr. 3, 1869.

Kohlenstoff.

A. S. Herschel, Appendix: S. P. Smyth, Edinb. Trans. **30**, 93, 1882; **32**, 415, 1887.

O. H. Hindrichs, Über Messungen und Gesetzmäßigkeiten in der vierten Kohlebande. Diss. Bonn 1904.

C. C. Hutchins, Neue Köpfe von Cyanbanden. Astrophys. Journ. **15**, 310, 1902.

F. Jungbluth, Über Gesetzmäßigkeiten und Eigentümlichkeiten in der Struktur der dritten Cyanbandengruppe. Zeitschr. f. wiss. Phot. **2**, 89, 1904.

H. Kayser u. C. Runge, Über die im galvanischen Lichtbogen auftretenden Bandenspektra der Kohle. Abh. Berl. Akad. 1889.

J. Leinen, Die Theorie Thieles über die Struktur der Banden geprüft an der dritten Kohlebande. Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**, 137, 1905.

J. Loos, Über Wellenlängen und Gesetzmäßigkeiten in den Hauptbanden des sogenannten Kohlenoxydbandenspektrums. Zeitschr. f. wiss. Phot. **1**, 151, 1903.

Kupfer.

R. Drerichsweiler, Die Bandenspektren der Kupferhaloide. Zeitschr. f. wiss. Phot. **4**, 401, 1906.

P. Kien, Über das Flammenspektrum des Kupferchlorids. Zeitschr. f. wiss. Phot. **6**, 337, 1908.

W. Lanzrath, Über das Bandenspektrum des Kupfers in der Knallgasflamme. Diss. Bonn 1904.

Magnesium.

Ch. M. Olmsted, s. Barium.

Phosphor.

P. Geuter, Über die beim Phosphor auftretenden Emissionsspektra. Zeitschr. f. wiss. Phot. **5**, 1, 33, 1907.

Quecksilber.

J. Lohmeyer, Über die Bandenspektren des Quecksilberchlorids, -bromids und -jodids. Zeitschr. f. wiss. Phot. **4**, 367, 1906.

Sauerstoff[1]).

A. Cornu, Étude des bandes telluriques α, B et A du spectre solaire. C. R. **98**, 169, 1884; Ann. chim. et phys. **7**, 5, 1886.

G. Higgs, On the geometrical construction of the oxygen absorption lines great A, great B, and α of the solar spectrum. Proc. Roy. Soc. **54**, 200, 1893.

---

1) Hier sind auch die sogenannten ultravioletten Wasserdampfbanden angeführt; wie nämlich W. Steubing (Ann. d. Phys. **33**, 553, 1910) gezeigt hat, gehören sie dem Sauerstoff an.

G. D. Liveing and J. Dewar, On the spectrum of water. Proc. Roy. Soc. **30**, 580, 1880.

S. P. Langley, On certain remarkable groups in the lower spectrum. Proc. Amer. Acad. **14**, 92, 1878.

On the spectrum of the oxyhydrogen flame. Phil. Trans. **179**, 27, 1888.

P. Meyerheim, Über das Bandenspektrum des Wasserdampfs. Zeitschr. f. wiss. Phot. **2**, 131, 1904.

Schwefel.

G. Salet, Sur la distribution des bandes dans les spectres primaires. C. R. **79**, 1229, 1874.

Stickstoff.

J. S. Ames, On some gaseous spectra: hydrogen, nitrogen. Phil. Mag. **30**, 48, 1890.

A. J. Ångström et T. R. Thalén, Recherches sur les spectres des métalloides. Nova Act. soc. sc. Upsala **9**, 1875.

C. Cuthbertson, Die Anordnung der Banden in der ersten Gruppe des positiven Bandenspektrums des Stickstoffs. Phil. Mag. **3**, 348, 1902.

P. Hermesdorf, Über Messungen im Bandenspektrum des Stickstoffs. Ann. d. Phys. **11**, 161, 1903.

G. J. Stoney, On the cause of the interrupted spectra of gases. Phil. Mag. **41**, 291, 1891.

Strontium.

Ch. M. Olmsted, s. Barium.

J. Rösch, Untersuchungen über die Struktur der Banden im Spektrum der Effektkohlen sowie des Bariumfluorids. Diss. Bonn 1906.

Zinn.

W. von der Seipen, Über das Flammenspektrum des Zinns. Zeitschr. f. wiss. Phot. **5**, 69, 1907.

§ 15. Nichtformulierte Bandenspektra.

Die Übereinanderlagerung der Banden einer Bandengruppe oder gar eines Bandensystems macht die Auseinanderhaltung der einzelnen Banden in größerem Abstand von ihren Kanten schwierig oder unmöglich, und hätte die Häufung der Linien einer Bande in der Nähe ihrer Kante und ihre Auszeichnung vor anderen Linien durch große Intensität ihre Zusammenordnung nicht erleichtert, so wäre diese wahrscheinlich noch gar nicht geglückt. So mag man verstehen, daß es Spektra gibt, in denen zahlreiche Banden so durcheinanderlaufen, daß diese einzeln dem ersten Blick nicht auffallen und daß das Spektrum ganz unregelmäßig gebaut erscheint. In einem solchen Falle versagt also das Kriterium der Serien- oder Bandenstruktur zur Klassifizierung des Spektrums und es müssen zu diesem Zweck andere Kriterien, so der Zeeman-Effekt oder der Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen, herangeholt werden. Und wie wir solche Linien zu den Serienlinien gerechnet haben, denen mit diesen zwar nicht die Zugehörigkeit zu einer Serie, wohl aber andere Kriterien gemeinsam sind, so seien auch diejenigen Linien zu der Klasse der Bandenspektra gerechnet, welche mit deren Linien andere Kriterien als die Zugehörigkeit zu einer Bande gemeinsam haben. Es bleiben hierbei die Möglichkeiten offen, daß sich derartige nichtformulierte Bandenlinien zu Deslandresschen Banden ordnen oder in einer anderen Formel als der Deslandresschen gesetzmäßig zusammenfassen lassen. Ein derartiger gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen nichtformulierten Bandenlinien eines materiellen Individuums ist jedenfalls wahrscheinlich, da sie einem und demselben elementaren Oszillator oder wenigstens einigen wenigen Oszillatoren eigentümlich sind, also derselben Bedingung für ihr Zustandekommen genügen müssen.

Beispiele für nichtformulierte Bandenspektra sind das Banden- oder sogenannte Viellinienspektrum des Wasserstoffs und das linienreiche Bandenspektrum des Stickstoffdioxyds.

Zu der Klasse der Bandenspektra seien auch Spektra von kontinuierlichen Streifen gerechnet, welche durch Linienverbreiterung aus formulierten oder nichtformulierten Spektren von Bandenlinien

entstehen. Ein Beispiel hierfür ist das Bandenspektrum des gelösten Benzols, dieses besteht aus mehreren kontinuierlichen Absorptionsstreifen von beträchtlicher spektraler Breite. Ihre Zahl und Lage stimmt indes mit derjenigen der Linienbanden des dampfförmigen Benzols nahezu überein. Sie sind also offenbar aus diesen dadurch enstanden, daß unter dem Einfluß der Moleküle des Lösungsmittels die Linien so verschoben und verbreitert wurden, daß sie zu ausgedehnten kontinuierlichen Streifen zusammengeflossen sind. Andere Beispiele hierfür sind die Absorptionsstreifen, welche organische Verbindungen im ultravioletten, sichtbaren und ultraroten Spektrum aufweisen.

§ 16. Schlüsse aus der Bandenstruktur.

Es mag zunächst scheinen, als ob zwischen einem Serien- und einem Bandenspektrum eine weitgehende Analogie herrsche, als ob man das Ende einer Serie als den Anfang einer Bande betrachten könne. Diese Auffassung hält indes einer näheren Prüfung nicht stand. Das Ende einer Serie ist noch in keinem Falle beobachtet worden, in ihm drängen sich sehr viele Linien, nach der Serienformel unendlich viele Linien zusammen; im Anfang einer Bande liegt dagegen eine endliche Anzahl von Linien in endlichen Abständen. In einer Serie nimmt mit wachsender Ordnungszahl, besonders in der Nähe des Serienendes, die Intensität im allgemeinen ab, dagegen ist sie bei einer Bande in der Nähe der Kante im allgemeinen größer als in Gebieten großer Ordnungszahl. Zwischen den Banden- und den Serienspektren ist also ein struktureller Unterschied[1]) vorhanden, tiefgreifende Unterschiede werden wir auch bei anderen Eigenschaften kennen lernen.

Wie bei den Serienspektren, so mag man bei den Bandenspektren versuchen, aus der Struktur oder der Formel einer Bande oder Bandengruppe einen Schluß auf die Dynamik des durch sie

1) Vergl. H. Deslandres, Propriété fondamentale commune aux deux classes des spectres. Caractères distinctifs de chacune des classes. Variations périodiques à trois paramètres. C. R. **110**, 748, 1890.

charakterisierten elementaren Oszillators zu ziehen. Die bis jetzt in dieser Richtung vorliegenden Versuche haben indes ebensowenig wie bei den Serien zu klaren zuverlässigen Resultaten geführt. Man kann wie bei diesen als ziemlich wahrscheinlich vermuten, daß gemäß ihres gesetzmäßigen Zusammenhanges alle Frequenzen einer Bande, Bandengruppe oder sogar eines Bandensystems demselben elementaren Oszillator eigentümlich sind. Man kann weiter folgern, daß dieser, wenn er in den verschiedenen Frequenzen schwingt, in verschiedenen Zuständen sich befindet und demgemäß einen verschiedenen Energiegehalt besitzt. Es ist auch möglich, daß die verschiedenen Frequenzen verschiedenen Koppelungen des Bandenoszillators mit anderen elementaren Oszillatoren desselben Atoms entsprechen.

Insofern die Struktur des Bandenspektrums abweicht von derjenigen des Serienspektrums, läßt sich bereits auf Grund dieser Tatsache die Folgerung ziehen, daß der Bandenoszillator eine andere Struktur und Dynamik als der Serienoszillator besitzt. Trotz dieser Verschiedenheit mögen indes die zwei Oszillatorarten innerhalb desselben Atoms miteinander gekoppelt sein und die Systeme ihrer Eigenfrequenzen wechselseitig beeinflussen.

Die Vermutung eines derartigen Zusammenhangs wird auch durch die Tatsache nahegelegt, daß ein chemisches Element sowohl ein Serien- als auch ein Bandenspektrum besitzt. Diese Tatsache ist z. B. festgestellt für Wasserstoff, für die Alkalien, für Quecksilber, für Kohlenstoff, für Sauerstoff, Schwefel und Jod. Bei Helium ist zwar nur ein Serienspektrum bekannt; indes ist es bei der weitgehenden Analogie zwischen den verschiedenen chemischen Elementen sehr wahrscheinlich, daß auch Helium ein Bandenspektrum besitzt und zwar in dem uns bis jetzt unzugänglichen äußersten Ultraviolett.

Wenn es gemäß dem Vorstehenden auch wahrscheinlich ist, daß in einem chemischen Atom zwei verschiedene Arten von elementaren elektromagnetischen Oszillatoren vorkommen, so hieße es doch zu weit gehen, wollte man allein auf Grund der bis jetzt

besprochenen Erfahrungen schließen, daß der Bandenoszillator und der Serienoszillator gleichzeitig an dem Atom in denjenigen Zuständen vorhanden sind, für welche sie in den ihnen eigentümlichen Frequenzen Licht emittieren oder absorbieren. Auf Grund der Erfahrung, daß von den chemischen Atomen Elektronen abgetrennt werden können, müssen wir auch mit der Möglichkeit rechnen, daß der Oszillator der Rydbergschen Serien in den ihm eigentümlichen Frequenzen schwingen kann, wenn der Bandenoszillator infolge der Abtrennung eines seiner Bestandteile, eines Valenzelektrons, ausgeschaltet ist.

Mit diesen Vermutungen sind wir vor dem Problem angelangt, die optischen Eigenfrequenzen bestimmten elementaren Oszillatoren, bestimmten Teilen des chemischen Atoms zuzuordnen; gemäß den Hypothesen des ersten Teils dieser Schrift über den Aufbau der chemischen Atome aus Archionen und Valenzelektronen erhebt sich die Frage, in welcher Beziehung der Serien- und der Bandenoszillator zu den elementaren elektromagnetischen Feldern stehen, deren elementare Bestandteile das Archion und das Valenzelektron sind. Eine Antwort auf diese Fragen läßt sich jedenfalls nicht allein aus der Betrachtung der Struktur der Serien- und Bandenspektra gewinnen. Hierzu ist die Heranziehung neuer Erfahrungen notwendig.

Röntgenspektrum.

§ 17. Die optische Natur der Röntgenstrahlen.

Die Röntgenstrahlen zeigen nicht die regelmäßige Reflexion und Brechung an der Grenzfläche zweier verschiedener Medien, wie sie bei sichtbaren, ultraroten und ultraviolettem Licht bekannt ist. Man konnte darum im Anfang ihrer Erforschung zu der Annahme geneigt sein, daß sie von der elektromagnetischen Strahlung, in welcher der elektrische und der magnetische Vektor senkrecht zur Achse der Fortpflanzung stehen, prinzipiell verschieden seien. Nachdem man indes erkannt hatte, daß der Mangel regelmäßiger Reflexion und Brechung aus der Kleinheit ihrer möglichen Wellen-

länge relativ zu den Molekülabständen und den Atomdimensionen sich erklären läßt (vergl. § 42) und nachdem an ihr die Kriterien der elektromagnetischen Strahlung festgestellt sind, kann kein Zweifel mehr sein, daß die Röntgenstrahlen in das Gebiet der Optik zu verweisen sind.

Die Literatur über die Röntgenstrahlen ist bereits gewaltig angewachsen; in dieser Schrift können gemäß ihrer Aufgabe nur diejenigen Arbeiten berücksichtigt werden, welche für die atomdynamische Charakteristik der Erscheinung der Röntgenstrahlung von Bedeutung sind. Insofern die meisten Resultate über die Röntgenstrahlen, die in den Jahren nach ihrer Entdeckung behandelt wurden, in der Hauptsache bereits in den drei bekannten Veröffentlichungen Röntgens[1]) enthalten sind, können diese als die erste zusammenfassende Darstellung der Forschung über die Röntgenstrahlen bezeichnet werden. Erst in neuerer Zeit wurden unsere Kenntnisse über sie durch die verdienstvollen Arbeiten Ch. G. Barklas und seiner Mitarbeiter wesentlich erweitert. Barkla selbst hat zwei zusammenfassende Darstellungen[2]) derselben gegeben.

Bei der Aufklärung der Natur der Röntgenstrahlen konnte zunächst festgestellt werden, daß sie nicht elektrisch geladene Strahlen wie die Kathoden- und Kanalstrahlen sind; sie ließen sich nämlich weder durch ein elektrisches noch durch ein magnetisches Feld ablenken.

Als erstes Kriterium der optischen Natur der Röntgenstrahlen mußte festgestellt werden, daß die Röntgenstrahlen polarisierbar sind, daß also in der Röntgenstrahlung ein gerichteter Zustand vorhanden ist, dessen Achse senkrecht steht zur Achse der Fortpflanzung. Die ersten Versuche in dieser Richtung mußten scheitern, da sie unter dem Gesichtspunkt unternommen waren, daß die materiellen Körper bei der Fortpflanzung der Röntgenstrahlung wie kontinuierliche Medien sich verhielten. Erst

1) W. C. Röntgen, Wied. Ann. **64**, 1, 12, 18, 1898.
2) Ch. G. Barkla, Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 246, 1908; **7**, 1, 1910.

Ch. G. Barkla[1]) gelang der Nachweis polarisierter Röntgenstrahlen. Er ging dabei aus von der bereits von Röntgen entdeckten Zerstreuung[2]) der Röntgenstrahlen. Läßt man nämlich ein Bündel von Röntgenstrahlen (primäre Strahlen), das von der Antikathode einer Röntgenröhre kommt, auf einen materiellen Körper auffallen, so sendet dieser nach allen Richtungen Röntgenstrahlen (sekundäre Strahlen) aus; ein sekundäres Röntgenstrahlenbündel kann man auf einen zweiten zerstreuenden Körper auffallen lassen und erhält dann durch erneute Zerstreuung tertiäre Röntgenstrahlen. Nebenbei sei bemerkt, daß hier unter sekundären Röntgenstrahlen nur solche Strahlen verstanden sein sollen, welche die Natur der primären Röntgenstrahlen haben; wie wir später (§ 41) sehen werden, bringen Röntgenstrahlen bei ihrer Absorption in einem materiellen Körper Kathodenstrahlen zur Emission; diese seien nicht in der Bezeichnung sekundäre Röntgenstrahlen inbegriffen; sie sind experimentell leicht von diesen zu trennen, da sie viel absorbierbarer als diese sind.

Barkla führte nun den Nachweis der Polarisation der Röntgenstrahlen in folgender Art aus. Er wählte unter den sekundären zerstreuten Röntgenstrahlen eines primären Bündels ein Bündel so aus, daß dessen Achse senkrecht zur Achse des primären Bündels stand. Das sekundäre Bündel ließ er wie das primäre auf einen Block von Kohle fallen und wählte aus den von ihnen erzeugten tertiären Strahlen ein Bündel aus, dessen Achse senkrecht zur Achse des sekundären Bündels stand. Als Maß der Intensität der tertiären Strahlen benützte er die von ihnen in Luft hervorgebrachte Ionisation. Die Intensität der Tertiärstrahlen maß er in dieser Weise einmal (I_p), wenn die Achse des tertiären Bündels parallel der Achse des primären stand, und einmal I_n, wenn sie senkrecht dazu stand. Es ergab sich dann I_p/I_n

1) Ch. G. Barkla, Nat. 17. March 1904, 9. March 1905. Phil. Trans. **24**, 467, 1905. Proc. Roy. Soc. **74**, 474, 1905; **77**, 247, 1906.

2) Frühere Arbeiten über die sekundäre Röntgenstrahlung: J. Perrin, Ann. Chim. et Phys. **11**, 496, 1897. J. S. Townsend, Proc. Cambr. Soc. **10**, 217, 1899. G. Sagnac, Ann. Chim. et Phys. **22**, 493, 1901.

beträchtlich größer als Eins. Hieraus ist zu folgern, daß ein Bündel Sekundärstrahlen von der von Barkla verwendeten Art nicht in allen Achsen senkrecht zu seiner Achse gleich beschaffen ist, sondern daß sein Zustand in einer bestimmten Achse vor demjenigen in der dazu senkrecht stehenden Achse ausgezeichnet ist, daß es also polarisierte Röntgenstrahlen gibt.

In ähnlicher Weise wie Barkla gelang es Haga[1]) auf photographischem Wege die Polarisation sekundärer Röntgenstrahlen überzeugend festzustellen. Für das Gelingen derartiger Polarisationsversuche ist die Auswahl der die primären und sekundären Strahlen zerstreuenden Körper von entscheidender Bedeutung. Es darf dieser nämlich nur zerstreute Strahlung, nicht eine für ihn charakteristische linienhafte Fluoreszenzstrahlung liefern; hierüber wird im nächsten Abschnitt (§ 18) genauer zu berichten sein.

Erwähnt sei bereits hier, daß sich unter Umständen die Polarisation von primären Strahlen nachweisen läßt. In diesem Falle läßt sich auch auf Grund einer Hypothese über die Emission der Röntgenstrahlung die Stellung des elektrischen Vektors in der Röntgenstrahlung angeben (vergl. § 40).

Das zweite Kriterium für die optische Natur der Röntgenstrahlen ist ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Der Grundgedanke der Methode, nach welcher diese bestimmt wurde, ist derjenige der von Des Coudres[2]) angegebenen und angewandten Methode, mit welcher E. Wiechert[3]) die Geschwindigkeit von Kathodenstrahlen ermittelte. Es wird eine elektromagnetische Schwingung in einem Drahtkreis benützt, um in einer in diesem liegenden Röhre die zu untersuchende Strahlung, Kathoden- bez. Röntgenstrahlung, zur Zeit einer maximalen Amplitude der Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden der Röhre in Gang zu setzen. An einem bestimmten Ort innerhalb bez. außerhalb der Röhre trifft dieser Strahlungsstoß nach Umfluß einer gewissen Zeit ein; nach demselben Ort wird die elektromagnetische Welle,

1) H. Haga, Ann. d. Phys. **23**, 439, 1907.
2) Th. Des Coudres, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 86, 1895; **16**, 157, 1897.
3) E. Wiechert, Wied. Ann. **69**, 739, 1899.

welche die Strahlung erzeugte, geleitet und wird dann hier in einer bestimmten Phase von der Strahlung getroffen. Nun wird eine Versuchsanordnung gewählt, welche den Eintritt einer bestimmten beobachtbaren Wirkung des Strahlungsstoßes (Fluoreszenz abgelenkter Kathodenstrahlen, Auftreten negativer Ladung infolge der Absorption von Röntgenstrahlen) nur für eine ausgezeichnete Phase der elektromagnetischen Welle am Orte der Beobachtung (Empfänger) gestattet. Die Größe dieser Wirkung (negative Ladung in einem an ein Elektrometer angeschlossenen Faradaykäfig) wird nun bei unverändertem Weg der Strahlung vom Ursprungsort bis zum Empfänger, also bei unveränderter Stellung der Röntgenröhre, für eine Reihe von Phasen in der Weise aufgenommen, daß von einem Maximum der Wirkung für die ausgezeichnete Phase der Weg der elektromagnetischen Welle zum Empfänger bis zum Auftreten eines zweiten Maximums verlängert wird. Darauf wird das gleiche für einen um l größeren Weg der Röntgenstrahlen von der Röhre bis zum Empfänger gemacht; es erscheinen dann die Maxima und Minima der Wirkung im Empfänger für andere Weglängen der elektromagnetischen Welle von der Röhre bis zum Empfänger; die Änderung dieser Weglänge gegen die erste Versuchsreihe sei λ. Es sind dann λ bez. l die von der elektromagnetischen Welle bez. von der Strahlung in gleichen Zeiten zurückgelegten Wege; $\frac{\lambda}{l} = \frac{c}{v}$ ist also gleich dem Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeit c des Lichtes zu derjenigen v der untersuchten Strahlung.

Nach einem Versuche R. Blondlots[1]) hat E. Marx[2]) zwei Reihen von Versuchen nach der vorstehenden Methode ausgeführt. Insbesondere die Beweiskraft der ersten ist von J. Franck und R. Pohl[3]) angefochten worden und auch gegen die zweite haben

1) R. Blondlot, C. R. **135**, 666, 1902.

2) E. Marx, Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 302, 1905; **10**, 117, 1908; Phys. Zeitschr. **6**, 768, 1905; **9**, 731, 1908; **11**, 952, 1910; Ann. d. Phys. **20**, 677, 1906; **28**, 37, 153, 1909; **33**, 1305, 1910; **35**, 397, 1911.

3) J. Franck und R. Pohl, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 117 489, 1908; Ann. d. Phys. **34**, 936, 1911.

sie Bedenken erhoben. Wenn nun auch der Verfasser verschiedenen Ausführungen von Marx über die Wirkungsweise seiner Versuchsanordnung nicht zustimmen kann und eine Wiederholung dieser Versuche von anderer Seite zu wünschen ist, so scheint ihm doch der entscheidende Teil der Untersuchung von Marx beweisend zu sein. Das Resultat der Marxschen Untersuchung[1]) ist nun, daß $l = \lambda$ und somit $c = v$, daß also die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Röntgenstrahlen identisch ist mit derjenigen des Lichtes.

Durch diesen Nachweis und durch die Auffindung der Polarisation der Röntgenstrahlen können wir es als sichergestellt erachten, daß die Röntgenstrahlen eine elektromagnetische Strahlung[2]) von der Art des Lichtes sind. Die nächste Folgerung dieser Feststellung ist, daß wir der Röntgenstrahlung ebenso wie der in einem Lichtbündel fortschreitenden Energie ein bestimmtes Zeitmaß (zeitliche Periode T) oder eine bestimmte Frequenz $\left(n = \frac{1}{T}\right)$ oder eine bestimmte Länge (räumliche Periode, Wellenlänge $\lambda = \frac{c}{n}$) zuzuordnen haben. Und wie im erforschten Gebiete des Lichtes (λ 0,1—1000 μ) haben wir nicht bloß das Auftreten einer Röntgenstrahlfrequenz zu vermuten, sondern zu erwarten, daß in der Skala der Wellenlängen oder Frequenzen eine ganze Reihe von Röntgenstrahlen vorkommt, daß also die Röntgenstrahlen ebenso wie die gewöhnlichen Lichtstrahlen ein Spektrum besitzen.

Die vorstehenden Erwartungen sind nun in der Tat durch die Erfahrung bestätigt worden. Es hat sich zunächst ergeben, daß gewisse Röntgenstrahlen dank eines ihnen eigentümlichen

1) Die Größe l hatte bei diesen Versuchen den maximalen Wert von 12 cm bei einer Wellenlänge von 130 cm.

2) Die Hypothese, daß die Röntgenstrahlung materieller oder korpuskularer Natur sei, wurde eingehend von H. W. Bragg (Phil. Mag. **14**, 429, 1907; Nat. **76**, 661, 1907; **77**, 270, 560, 1908; **78**, 271, 293, 1908) und von Ch. G. Barkla (Nat. **76**, 661, 1907; **77**, 319, 1908; **78**, 7, 1908) besprochen.

Charakteristikums in eine ausgezeichnete Beziehung zu bestimmten Substanzen treten, daß sie nämlich viel stärker als andere Röntgenstrahlen oder selektiv (vergl. § 18) von diesen absorbiert werden. Gemäß der Analogie zu der selektiven Absorption gewöhnlicher Lichtstrahlen kann das hierfür maßgebende Charakteristikum nur ein bestimmtes Zeit- oder Längenmaß der Röntgenstrahlenergie sein. In dem Nachweis selektiver Beziehungen zwischen gewissen Röntgenstrahlen und gewissen materiellen Substanzen kann man darum eine Bestätigung der Auffassung erblicken, daß die Röntgenstrahlenergie optischer Natur ist.

Daß es Röntgenstrahlen verschiedener Qualität gibt, die sich nicht allein durch ihre Intensität unterscheiden, konnte man daraus schließen, daß die Absorptionsindizes von Röntgenstrahlen, die unter verschiedenen Bedingungen erzeugt werden, für dieselbe Substanz, z. B. für Aluminium, sich verschieden groß ergeben. Aus dieser Feststellung ließ sich indes noch nicht folgern, daß die Röntgenstrahlen Lichtstrahlen verschiedener Absorbierbarkeit analog sind; denn auch die elektrischen Strahlen (Kathoden- und α-Strahlen) sind entsprechend verschiedenen Geschwindigkeiten verschieden absorbierbar. Nach Feststellung der oben gekennzeichneten zwei optischen Kriterien bei den Röntgenstrahlen und nach der Auffindung ihrer selektiven Absorbierbarkeit haben wir indes zu folgern, daß die Verschiedenheit der Absorbierbarkeit der Röntgenstrahlen eine Folge der Verschiedenheit ihrer Frequenzen ist. Und solange wir keine bessere Methode zur Charakterisierung oder Messung der Frequenz der Röntgenstrahlen haben, können wir die Reihe der bei ihnen vorkommenden Absorptionsindizes für eine bestimmte materielle Substanz als Skala der Frequenzen oder Wellenlängen der Röntgenstrahlen benützen, und zwar wird als absorbierende Substanz hierbei in der Regel Aluminium benützt, da es im Spektrum der gewöhnlich verwendeten Röntgenstrahlen keine selektive Absorption aufweist.

Zur Charakteristik der Frequenz der Röntgen-

strahlen kann auch die Messung der maximalen Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen dienen, welche, wie bereits erwähnt wurde, infolge der Absorption von Röntgenstrahlen zur Emission kommen. Diese Geschwindigkeit nimmt nämlich, wie die Beobachtung lehrt, zu mit abnehmender Absorbierbarkeit (§ 41). Indes ist diese Methode zur Charakteristik der Röntgenstrahlfrequenz praktisch schwieriger zu handhaben als die Methode der Messung des Absorptionsindex.

Auf die Frage, in welches Gebiet des Spektrums der elektromagnetischen Wellen oder Frequenzen die Röntgenstrahlen zu verweisen sind, kann sofort geantwortet werden, daß hierfür nur das äußerste Ultraviolett in Betracht kommt. Denn das Gebiet der langen Wellen ist bis 0,1 cm durch die Hertzschen Wellen, das Gebiet von 10^{-1}—10^{-5} cm durch die ultraroten, sichtbaren und ultravioletten Lichtstrahlen besetzt. Daß das charakteristische räumliche Maß oder die „Wellenlänge" der Röntgenstrahlen kleiner als 10^{-5} cm sein muß, ist auch von vornherein aus dem Fehlen der regelmäßigen Reflexion und Brechung sowie aus der Zerstreuung der Röntgenstrahlen durch materielle Atome zu folgern, diese Erscheinungen sind nämlich daraus zu erklären, daß die Wellenlänge der Röntgenstrahlen kleiner als der Abstand der Moleküle in materiellen Körpern oder sogar kleiner als die lineare Abmessung der chemischen Atome ist. Es folgt weiter aus der Analogie der Erzeugung von Kathodenstrahlen durch Licht (§ 33) zu derjenigen durch Röntgenstrahlen (§ 40). Es kann nämlich, wie später ausführlich dargelegt werden wird, die Größenordnung der Frequenz n absorbierter optischer Energie aus der maximalen Geschwindigkeit der von ihr emittierten Kathodenstrahlen berechnet werden. Überträgt man diese für ultraviolettes Licht gültige Beziehung auf die Röntgenstrahlen, so findet man als Frequenz der Strahlen gewöhnlicher Röntgenröhren $n = 10^{-18}$ bis 10^{19} sec^{-1} oder als Wellenlänge $10^{-8} - 10^{-9}$ cm. Da auch sehr stark absorbierbare Röntgenstrahlen[1]) von etwa 10^{-7} cm Wellen-

1) W. Seitz, Phys. Zeitschr. **6**, 756, 1905; **7**, 689, 1906; **11**, 705, 1910. A. Wehnelt und W. Trenkle, Erlanger Ber. **37**, 312, 1905. R. Whid-

länge gemäß dieser Rechnung beobachtet worden sind, wollen wir das Gebiet des Spektrums der elektromagnetischen Strahlung, deren Wellenlänge kleiner als 10^{-5} cm, deren Frequenz somit größer als $3 \cdot 10^{-15}$ sec^{-1} ist, als dasjenige der Röntgenstrahlung betrachten.

Als Spezialfall der Röntgenstrahlen erscheinen die γ-Strahlen. Diese werden von gewissen chemischen Elementen beim Zerfall ihrer Atome emittiert; sie können elektrisch und magnetisch nicht abgelenkt werden und verhalten sich bei ihrer Absorption ganz analog den gewöhnlichen Röntgenstrahlen. Da sie noch weniger absorbierbar sind als harte Röntgenstrahlen und da die Geschwindigkeit der von ihnen emittierten Kathodenstrahlen noch größer ist als diejenige der Kathodenstrahlen aus harten Röntgenstrahlen, so haben wir zu folgern, daß die Frequenz der γ-Strahlenergie größer ist als 10^{19} sec^{-1}.

Die Röntgenstrahlen haben bald nach ihrer Entdeckung neben ihrer praktischen Verwertung eine große wissenschaftliche Bedeutung dadurch gewonnen, daß sie psychologisch anregend auf die physikalischen Autoren wirkten und vor allem eine eingehende Untersuchung der Ionisationserscheinungen in Gasen veranlaßten und ermöglichten. Nach Gewinnung der Erkenntnis ihrer optischen Natur haben sie wegen der speziellen Erscheinungen, welche durch ihre große Frequenz bedingt werden, in gegenwärtiger Zeit eine noch größere prinzipielle Bedeutung erlangt; ihr Verhalten bei der Ausbreitung und Absorption nötigt uns nämlich, wie wir sehen werden (§ 43), die Frage nach der Struktur der elementaren Lichtenergie aufzuwerfen.

§ 18. Die kontinuierliche und die linienhafte Röntgenstrahlung.

Wird der Absorptionsindex der Röntgenstrahlen von seiten der Antikathode einer Röntgenröhre erst an einer geringen Dicke einer absorbierenden Schicht, dann an einer Reihe dickerer Schichten

dington, Proc. Roy. Soc. **85**, 99, 1911. H. Dember, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 601, 1911.

bestimmt, so nimmt, wie bereits Röntgen fand, im allgemeinen[1]) der Wert des Absorptionsindex mit wachsender absorbierender Schichtdicke zu. Diese Erscheinung erklärt sich offenbar daraus, daß in dem von der Antikathode kommenden Röntgenstrahlbündel eine ganze Anzahl und vermutlich eine kontinuierliche Reihe von Röntgenstrahlen verschiedener Frequenz enthalten ist. Bei ihrer gleichzeitigen Absorption werden von dieser die Strahlen kleiner Frequenz, also größerer Absorbierbarkeit stärker als die Strahlen großer Frequenz betroffen; infolgedessen wird das Röntgenstrahlbündel beim Vorwärtsschreiten in der absorbierenden Schicht ärmer an Intensität kleiner Frequenz im Verhältnis zur Intensität größerer Frequenz. Und da der gemessene Absorptionsindex ein Mittel aus den verschiedenen Absorptionsindizes der verschiedenen Röntgenfrequenzen nach Maßgabe von deren Intensitäten darstellt, so muß er mit Zunahme der Absorption infolge Zunahme der Schichtdicke abnehmen.

Da die von der Antikathode einer Röntgenröhre kommende Röntgenstrahlung in dem vorstehenden Sinn eine kontinuierliche Reihe von Frequenzen enthält, sei sie kontinuierlich genannt. Wir können sie gemäß der Fig. 7 als einen Teil des kontinuierlichen Spektrums betrachten, in welchem Strahlungsintensität (ausgezogene Kurve) auf eine Reihe von Frequenzen verteilt ist. Durchläuft eine solche kontinuierliche Röntgenstrahlung eine absorbierende Schicht, so ändert sich die Intensitätsverteilung in ihrem Spektrum (gestrichelte Kurve) zugunsten des Intensitätsanteils der größeren Frequenzen. Da der mittlere Absorptions-

1) Eine Ausnahme von dieser Regel ergibt sich dann, wenn die Strahlung der Antikathode überwiegend linienhaft ist (§ 40); dann ist nämlich der Absorptionsindex unabhängig von der Schichtdicke und auch von dem die Strahlen erzeugenden Kathodenfall (vergl. R. Whiddington, Proc. Roy. Soc. **85**, 99, 1911; W. R. Ham, Phys. Rev. **30**, 96, 1910). Eine andere Ausnahme stellt sich, wie Ch. A. Sadler und A. J. Steven (Phil. Mag. **21**, 659, 1911) zeigten, dann ein, wenn infolge der Absorption der primären Strahlen absorbierbarere linienhafte Sekundärstrahlen (vergl. weiter unten) entstehen (vergl. hierzu: W. Seitz, Ann. d. Phys. **27**, 301, 1908; **28**, 448, 1909 und B. Walter, Ann. d. Phys. **27**, 1103, 1908).

index[1]) der kontinuierlichen Röntgenstrahlung von seiten einer Antikathode um so kleiner sich ergibt, je größer die Geschwindigkeit der sie erzeugenden Strahlung ist, so haben wir zu folgern, daß der Schwerpunkt der Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum mit wachsender Geschwindigkeit der erzeugenden Kathodenstrahlen nach größeren Frequenzen rückt (punktierte Kurve in Fig. 7).

Es erhebt sich nun die Frage, ob die materiellen Körper ebenso wie in dem Gebiete des gewöhnlichen Lichtes auch in dem

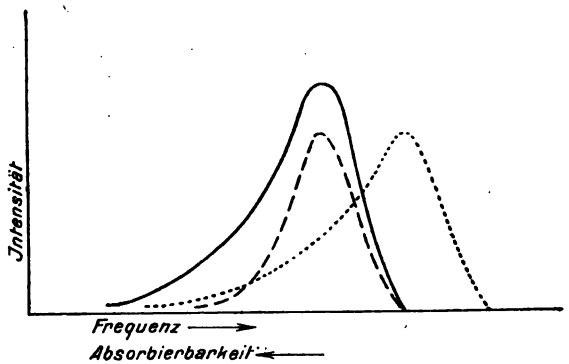


Fig. 7.

Spektrum der Röntgenstrahlen Eigenfrequenzen besitzen, ob sie also in gewissen Röntgenfrequenzen stärker (selektiv) als in benachbarten absorbieren und dann in ihnen auch eine für sie charakteristische Röntgenstrahlung zu emittieren vermögen. Eine derartige auf bestimmte Frequenzen sich beschränkende Röntgenstrahlung, deren Struktur analog derjenigen eines Serien- oder Bandenspektrums ist, wollen wir linienhaft nennen. Eine Frequenz oder ein schmales Gebiet von Frequenzen, worin selektive Absorption oder Emission eines Körpers im Röntgenspektrum statt-

1) Einige quantitative Angaben hierüber finden sich bei W. Seitz (Ann. d. Phys. **27**, 301, 1908), W. R. Ham (Phys. Rev. **30**, 96, 1910) und R. Whiddington (Proc. Roy. Soc. **85**, 99, 1911).

hat, wollen wir eine Röntgenbande des Körpers nennen, ohne mit dieser Bezeichnung eine Zugehörigkeit zur Klasse der Banden- oder Serienspektren andeuten zu wollen.

Die selektive Absorption von Röntgenstrahlen wurde zuerst von Benoist[1]) und später von mehreren Autoren[2]) unabhängig aufgefunden und besonders eingehend von Barkla und seinen Mitarbeitern in folgender Weise untersucht. Die Frequenz der Röntgenstrahlung wurde durch Angabe ihrer Absorbierbarkeit in Aluminium, speziell durch Angabe des Verhältnisses von Absorptionsindex λ zu spez. Dichte ϱ charakterisiert. Für die so charakterisierte Röntgenstrahlung wurde dann der Absorptionsindex an verschiedenen materiellen Schichten bestimmt, und zwar ausgehend von Strahlen großer Absorbierbarkeit (kleiner Frequenz) bis zu Strahlen kleiner Absorbierbarkeit (großer Frequenz). Die auf diese Weise von Barkla und Sadler für verschiedene Elemente erhaltenen Resultate sind in Fig. 8 graphisch zusammengestellt. In ihr ist als Abszisse die Absorbierbarkeit $\left(\frac{\lambda}{\varrho}\right)$ in Aluminium angetragen, kleineren Werten von $\frac{\lambda}{\varrho}$ entsprechen größere Werte der Frequenz, die Größenskala der Frequenzen läuft also in umgekehrter Richtung zur Skala der Absorptionsindizes; als Ordinate ist angetragen der Absorptionsindex im Verhältnis zur spez. Dichte für die verschiedenen absorbierenden Substanzen. Zur vollen Würdigung der Figur hat man außerdem zu beachten, daß nicht die inhomogene kontinuierliche Röntgenstrahlung von seiten einer Antikathode, sondern diejenige linienhafte homogene Röntgenstrahlung zur Messung des Absorptionsindex verwendet

1) Benoist, Journ. de Phys. **10**, 653, 1901.

2) H. Haga, Ann. d. Phys. **23**, 445, 1907. J. M. Adams, Phil. Mag. **13**, 576, 1907; Sill. Journ. **23**, 91, 1907. Ch. A. Barkla, Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 246, 1908; Proc. Cambr. Soc. **15**, 257, 1909; Phil. Mag. **20**, 370, 1910. Ch. G. Barkla und C. A. Sadler, Nat. **78**, 245, 1908; **80**, 37, 1909; Phil. Mag. **14**, 408, 1907; **16**, 550, 1908; **17**, 739, 1909. Ch. G. Barkla und J. Nicol, Nat. **84**, 139, 1910. G. W. C. Kaye, Proc. Cambr. Soc. **14**, 236, 1908.

wurde, welche, wie später dargelegt werden wird, von bestimmten Elementen selektiv in einer Röntgenbande emittiert wird. Diese Zugehörigkeit der verwendeten linienhaften Strahlungen zu ver-

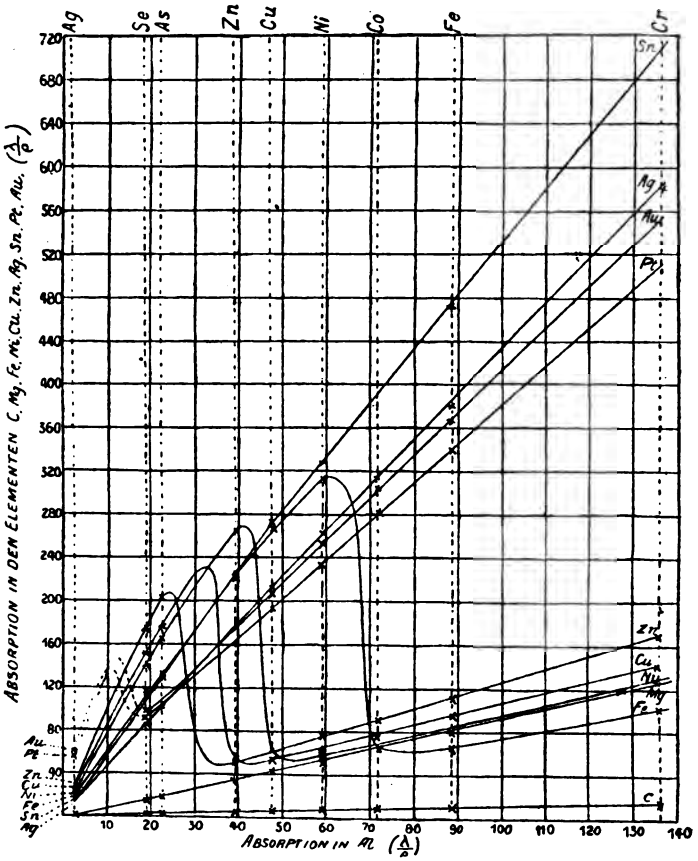


Fig. 8.

schiedenen chemischen Elementen *(Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag)* ist an dem oberen Rand durch deren chemisches Zeichen angegeben.

Wie aus der Fig. 8 zunächst zu entnehmen ist, ändert sich der Absorptionsindex der leichten Elemente *(C, Mg)* pro-

portional dem Absorptionsindex von Aluminium; es besitzen also jene Elemente in dem Gebiete des Röntgenspektrums, welches dem vorliegenden Gebiete der Absorbierbarkeit in Aluminium entspricht, keine singuläre oder selektive Absorption. Dagegen weisen die Absorptionsfrequenzkurven der schwereren Elemente *Fe, Ni, Cu, Zn* je ein Maximum auf, diese Elemente besitzen also für eine bestimmte Frequenz (Absorbierbarkeit in *Al*) eine maximale Absorption, die größer ist als diejenige für kleinere und größere Frequenzen; wir haben ihnen also in dem untersuchten Gebiet des Röntgenspektrums (Absorbierbarkeit) eine für sie charakteristische Röntgenbande zuzuweisen. Wir wollen sie als Röntgenbande *B* bezeichnen. Wie bereits aus der Fig. 8 zu entnehmen ist, rückt diese Bande von Element zu Element mit steigendem Atomgewicht nach größeren Frequenzen (kleinerer Absorbierbarkeit). Diese Bemerkung legt uns die Vermutung nahe, daß die Röntgenbande *B* nicht bloß den angeführten chemischen Elementen, sondern allen übrigen eigentümlich ist; nur wird sie bei diesen außerhalb des in jenen Beobachtungen vorgelegenen Gebietes des Röntgenspektrums zu suchen sein, und zwar für die schwereren Elemente bei größeren, für die leichteren Elemente bei kleineren Frequenzen. Außerdem ist möglich, daß ein Element nicht bloß eine Röntgenbande, sondern mehrere in verschiedenen Teilen des Spektrums besitzt.

Bevor wir den vorstehenden Vermutungen weiter nachgehen, richten wir unser Augenmerk auf eine Eigentümlichkeit der Kurven in Fig. 8. Sie fallen rechts und links neben dem Maximum verschieden rasch ab, und zwar nach der Seite der größeren Frequenzen (kleinere Absorbierbarkeit) viel langsamer als nach der Seite kleinerer Frequenzen. Ist also die Frequenz der Röntgenstrahlen, deren Absorptionsindex für ein Element bestimmt werden soll, größer als diejenige der Röntgenbande (Maximums) des Elements, so ergibt sich ein größerer Wert des Absorptionsindex als für eine kleinere Frequenz von ungefähr gleich großem Abstand von dem Maximum der Röntgenbande.

Bestimmt man nun die Absorptionsindizes einer Reihe von

Elementen erstens für eine sehr weiche Strahlung (kleine Frequenz, Röntgenbande *B* von *Cr*), zweitens für eine ziemlich weiche Strahlung (Röntgenbande *B* von *As*), drittens für eine ziemlich

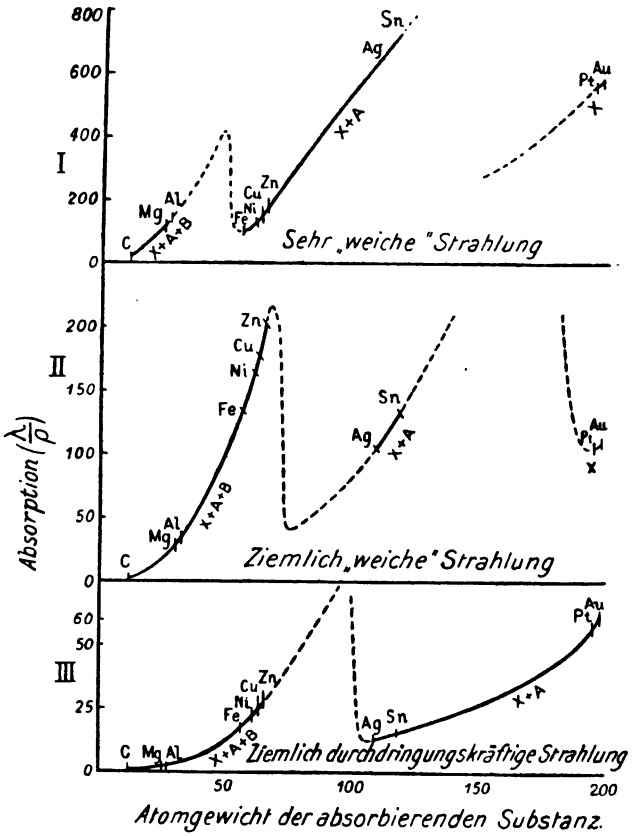


Fig. 9.

durchdringungsfähige Strahlung (Röntgenbande *B* von *Ag*) und trägt das Atomgewicht als Abszisse, die Absorption $\frac{\lambda}{\varrho}$ als Ordinate an, so erhält man nach Barkla die Kurven I, II und III der Fig. 9. Man kann sie auf Grund der vorausgehenden Bemerkung in

folgender Weise deuten. Der Absorptionsindex der Bande *B Cr* für *Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn* ist nach den Kurven I kleiner als eine Extrapolation auf der Absorption-Atomgewicht-Kurve der Elemente *C, Mg, Al* erwarten läßt. Dies rührt daher, daß die Frequenz der Bande *B Cr* größer als diejenige der Röntgenbanden von *C, Mg, Al,* dagegen kleiner als die Frequenz der Röntgenbanden von *Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn* ist. In der Kurve II ist die Frequenz der verwendeten Röntgenbande *B As* größer als diejenige der Banden von *Fe, Ni, Cu, Zn,* kleiner als diejenige der Banden von *Ag* und *Sn*; darum liegen diese Elemente nunmehr auf einem anderen Kurvenast als die Gruppe jener Elemente. Wenn also für eine Reihe von Elementen die Frequenzen ihrer Röntgenbanden alle kleiner sind als diejenige der zur Untersuchung der Absorption dienenden Strahlung, so liegen die den Elementen zugeordneten Kurvenpunkte auf demselben aufsteigenden Ast. Und daraus, daß zwei oder mehr aufsteigende Äste vorkommen, ist zu folgern, daß unter den Röntgenbanden der Elemente des ersten bez. zweiten Astes eine Art vorkommt, deren Frequenz kleiner als diejenige der zur Untersuchung dienenden Strahlung ist, während die Frequenz dieser Bande für die Elemente des zweiten bez. dritten Astes größer ist. Wenn wir nun, um das Auftreten dreier Äste zu erklären, weiter annehmen, daß die Absorption in einer Frequenz hauptsächlich durch das Vorhandensein einer Röntgenbande kleinerer Frequenz bedingt wird, so haben wir zu folgern, daß die Elemente des zweiten bez. dritten Astes eine solche Röntgenbande weniger als diejenigen des ersten bez. zweiten Astes besitzen, deren Frequenz kleiner als diejenige der zur Untersuchung dienenden Strahlung ist. Gemäß den Kurven I und II der Fig. 9 müssen wir darum folgern, daß die chemischen Elemente mindestens drei für sie charakteristische Röntgenbanden besitzen müssen; und zwar hat die Bande *B* die größte Frequenz, eine Röntgenbande *A* eine kleinere und eine Bande *X* eine noch kleinere Frequenz; mit steigendem Atomgewicht nimmt vermutlich die Frequenz einer jeden der drei Banden *X, A* und *B* zu. Für Jod, Antimon und Zinn

ist das Auftreten der zwei Banden *A* und *B* bereits experimentell nachgewiesen worden. Das Vorkommen einer Röntgenbande *X* von sehr großer Absorbierbarkeit ist noch hypothetisch. Die Röntgenstrahlung von seiten einer Antikathode wird bei ihrem Durchtritt durch die Glaswand infolge der Absorption in dieser der kleinen Röntgenfrequenzen beraubt; aus diesem Grund enthält sie keine Frequenzen, die so klein oder kleiner sind als diejenigen der Röntgenbanden *X*, *A* und *B* der leichten Elemente; diese vermögen sie darum nicht selektiv zu absorbieren und können von ihnen auch nicht zu einer intensiven Fluoreszenzstrahlung in einer ihrer Röntgenbanden angeregt werden. Und selbst wenn letzteres der Fall wäre, könnte diese Fluoreszenzstrahlung der leichten Elemente im Röntgenspektrum wegen ihrer großen Absorbierbarkeit nur sehr schwer in atmosphärischer Luft zur Beobachtung kommen. Es ist indes zu erwarten, daß bei Erzeugung uud Untersuchung sehr weicher Röntgenstrahlen im Vakuum oder in verdünnten Gasen sich die Erscheinung der selektiven Emission und Absorption auch bei den Elementen von kleinem Atomgewicht nachweisen lassen wird.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß die spektralanalytischen Eigenschaften der chemischen Elemente im Gebiete der Röntgenstrahlen bemerkenswert einfach zu sein scheinen. Sie besitzen nur wenige Gebiete von Eigenfrequenzen und deren spektrale Lage scheint unabhängig von der Gruppierung der Elemente im periodischen System lediglich eine Funktion des Atomgewichts zu sein. Und das Resultat, daß die Frequenz einer Röntgenbande (*A* bez. *B*) mit steigendem Atomgewicht zunimmt, mag in Zusammenhang mit der Erfahrung stehen, daß einerseits die radioaktiven Elemente ein sehr großes Atomgewicht besitzen und daß andererseits die von ihnen emittierte γ-Strahlung eine noch kleinere Absorbierbarkeit besitzt als die härteste künstlich gemachte Röntgenstrahlung.

Im Anschluß an das im Vorstehenden behandelte Vorkommen von Eigenfrequenzen der chemischen Elemente im Röntgenspektrum sei gleich hier die Erscheinung der Fluoreszenz in einer

Röntgenbande eines chemischen Elements beschrieben. Wie bereits dargelegt wurde, sendet ein materieller Körper, wenn er von (primären) Röntgenstrahlen durchlaufen wird, nach allen Seiten eine sekundäre Strahlung aus. Bei den leichten Elementen wie Kohle und Aluminium, bei denen die Frequenz der verwendeten primären Strahlung bereits weit von den Eigenfrequenzen ihrer Röntgenbanden entfernt ist, erweist sich die sekundäre Strahlung, wie bereits dargelegt wurde, als polarisiert in bezug

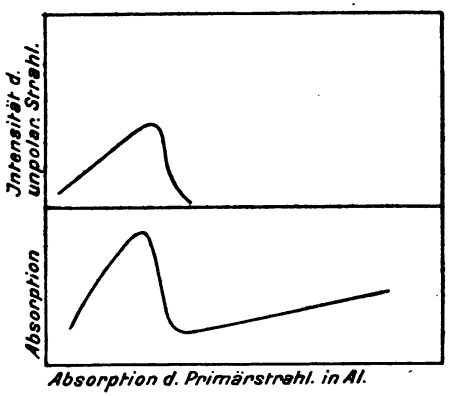


Fig. 10.

auf eine Ebene durch die Achse ihrer Fortpflanzung und die Achse des primären Strahlenbündels. Dies ist auch für die schwereren Elemente so lange der Fall, als die Frequenz (Absorbierbarkeit) der primären Strahlung erheblich von derjenigen einer ihrer Röntgenbanden abweicht; sowie sie indes gleich dieser oder ein wenig größer als diese geworden ist, setzt mit dem Beginn der selektiven Absorption die Emission einer Sekundärstrahlung[1]) ein, die einerseits sehr viel intensiver als die normale

1) J. A. Crowther, Phil. Mag. **14**, 653, 1907. Ch. G. Barkla and C. A. Sadler, Phil. Mag. **16**, 550, 1908; Proc. Phys. Soc. London **21**, 336, 1909. C. A. Sadler, Phil. Mag. **18**, 107, 1909; Proc. Phys. Soc. London **21**, 746, 1909. J. C. Chapman and S. H. Piper, Phil. Mag. **19**, 897, 1910. J. L. Glasson, Proc. Cambr. Soc. **15**, 437, 1910.

polarisierte Sekundärstrahlung, andererseits im Unterschied von dieser unpolarisiert und in allen Emissionsrichtungen gleich intensiv ist. Diese Verhältnisse werden durch die Fig. 10 nach Barkla graphisch dargestellt; in ihr ist für dieselbe Skala der Absorbierbarkeit (Frequenz) als Abszisse in der unteren Kurve die absorbierte primäre Intensität, in der oberen die Intensität der unpolarisierten sekundären Strahlung angetragen. Die Analogie dieser Emission unpolarisierter sekundärer Röntgenstrahlung mit der Emission von Fluoreszenzlicht infolge der Absorption von Licht größerer Frequenz oder die Analogie zur Stokesschen Regel springt in die Augen; wie in diesem Falle, so kann die selektive unpolarisierte Röntgenstrahlung wohl durch eine primäre Röntgenstrahlung größerer, aber nicht kleinerer Frequenz erregt werden. Barkla und der Verfasser [1]) deuteten darum jene selektive Emission unpolarisierter Strahlung als eine Fluoreszenz im Spektrum der Röntgenstrahlen.

Gemäß dem Vorstehenden sind also zwei Arten von sekundärer Röntgenstrahlung zu unterscheiden, die zerstreute (polarisierte) Röntgenstrahlung und die Fluoreszenzstrahlung. Jene besitzt dieselbe Absorbierbarkeit bez. spektrale Intensitätsverteilung wie die primäre homogene bez. kontinuierliche Strahlung, diese dagegen ist linienhaft in dem oben charakterisierten Sinne. Der Absorptionsindex [2]) der linienhaften Sekundärstrahlung ist, wie man erwarten durfte, unabhängig von der absorbierenden Schichtdicke, an welcher er bestimmt wird; darum stellt die linienhafte Sekundärstrahlung eine homogene Röntgenstrahlung von schmalem Frequenzbereich dar.

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. **10**, 579, 1909.

2) Absorptionsindizes verschiedener linienhafter Röntgenstrahlen für verschiedene Elemente: Ch. G. Barkla und C. A. Sadler, Phil. Mag. **14**, 408, 1907.

III. Kapitel.

Der elementare Träger und Sitz der Spektra.

Bandenspektrum.

§ 19. Hypothese über den elementaren Träger und Oszillator des Bandenspektrums.

Die Untersuchung der Struktur der diskontinuierlichen Spektren, insbesondere die Feststellung der Verschiedenheit zwischen den Serien- und den Bandenspektren, hat uns vor die Frage nach den elementaren Trägern und Oszillatoren der Spektra geführt. Diese Frage ist bis jetzt erst wenig der Gegenstand sachgemäßer Untersuchungen gewesen. Es ist darum begreiflich, daß die Antwort auf sie zunächst überwiegend hypothetisch und vorläufig sein muß.

Nach dem ersten Teil dieser Schrift (A I, 63) ist es heutzutage als Tatsache zu betrachten, daß an der Oberfläche der chemischen Atome abtrennbare negative Elektronen sitzen. Von dem Verfasser wurde hierzu die Annahme [1]) gefügt, daß ebenfalls an der Oberfläche der chemischen Atome positiv geladene Sphären (Archionen) liegen, die relativ zu der Oberfläche der Elektronen sehr ausgedehnt sind. Weiter wurde von dem Verfasser die Hypothese aufgestellt, daß die abtrennbaren punktförmigen Elektronen an der Oberfläche der chemischen Atome im Zusammenwirken mit den ausgedehnten positiven Flächen der Sitz derjenigen Kräfte sind, welche chemische Atome zu Molekülen zusammenbinden; aus diesem Grunde wurden jene Elektronen Valenzelektronen genannt.

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. **9**, 85, 1908; Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 124, 1908.

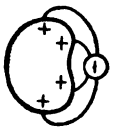
Gemäß der vorstehenden Hypothese ist der Sitz der Valenzelektronen an bestimmten Stellen der Atomoberfläche dadurch fixiert, daß an diesen Stellen die potentielle Energie der Elektronen relativ zu den positiven Sphären des Atoms Minima hat; die Valenzelektronen können also nicht ohne Entwicklung von Deformationskräften und ohne Leistung von Arbeit an der Atomoberfläche verschoben werden. Die auf ein Valenzelektron wirkenden Kräfte halten sich, wenn es in seiner Bindungsstelle sitzt, das Gleichgewicht; und wird das Elektron durch eine von außen kommende Kraft um einen gewissen Abstand in einer bestimmten Richtung aus seiner Gleichgewichtslage (Bindungsstelle) fortgeschoben, so setzt eine das Elektron zurücktreibende Kraft ein, welche es wieder an seine Bindungsstelle zurückführt, sowie die äußere Kraft fortgenommen wird.

Weiter ist gemäß der obigen Valenzhypothese das elektromagnetische Feld zwischen den Valenzelektronen und den ihnen zugeordneten positiven Sphären (Archionen) im statischen Zustand rein elektrisch, insofern die Valenzelektronen relativ zu ihren positiven Sphären keine Geschwindigkeiten besitzen. Magnetische Kraftlinien und magnetische Energie tritt in das elementare Feld der Valenzelektronen erst dann ein, wenn sie relativ zu ihren positiven Sphären beschleunigt werden.

Die Zahl der an der Oberfläche der chemischen Atome liegenden Valenzelektronen ist beschränkt. Außer diesen Elektronen liegen gemäß den im ersten Teile dieser Schrift entwickelten Anschauungen noch in tieferen Schichten der Atome abtrennbare Elektronen; doch können sich diese nicht an chemischen Bindungen beteiligen, da ihre Kraftlinien nicht aus der Atomoberfläche heraustreten. Die Valenzelektronen verschiedener Elemente unterscheiden sich durch den Verlauf der elektrischen Kraftlinien; indem von Element zu Element der Abstand der Valenzelektronen von den zugeordneten positiven Sphären und deren Ausdehnung variiert, ist das elementare Valenzelektronenfeld von Element zu Element verschieden. In den nachstehenden

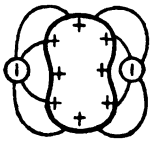
Figuren[1]) (11—16) sind verschiedenartige Valenzelektronenfelder schematisch dargestellt; das Valenzelektron ist im ebenen Schnitt als Kreis mit einem Minus-Zeichen, die positive Atomsphäre im ebenen Schnitt als Kurve gezeichnet, deren Einsenkungen die fixierten Bindungsstellen der Valenzelektronen darstellen. Den Zwischenraum zwischen Valenzelektron und positiver Sphäre überbrücken die elektrischen Kraftlinien.

Indem die von einem Valenzelektron ausgehenden elektrischen Kraftlinien zum Teil an die zugeordnete positive Sphäre des eigenen Atoms gebunden bleiben, zum Teil an eine positive Sphäre eines

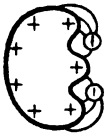


Einwertig, elektropositiv.
Fig. 11.

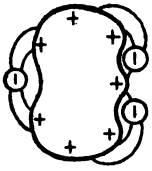
Einwertig, elektronegativ.
Fig. 12.



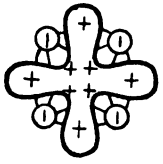
Zweiwertig, elektropositiv.
Fig. 13.



Zweiwertig, elektronegativ.
Fig. 14.



Dreiwertig.
Fig. 15.



Nullwertig.
Fig. 16.

zweiten oder dritten Atoms sich heften, kommt eine wechselseitige chemische Bindung der Atome aneinander zustande. Wir beschränken uns hier auf den einfachsten Fall, daß ein Valenzelektron eines Atoms nur ein fremdes Atom an sich bindet. In Fig. 17 ist die elektrische Bindung zweier einwertiger gleichartiger chemischer Atome aneinander dargestellt, in Fig. 18 diejenige zweier zweiwertiger gleichartiger.

Da ein Valenzelektron von seinem Atom abgetrennt werden

1) J. Stark, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 515, 1911.

kann, so ist auch der Fall möglich, daß es im abgetrennten Zustand ohne sein Atom an eine positive Sphäre eines fremden Atoms sich bindet, also dessen Valenzelektronen

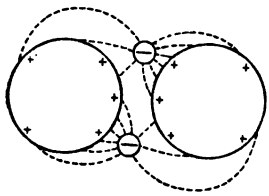


Fig. 17.

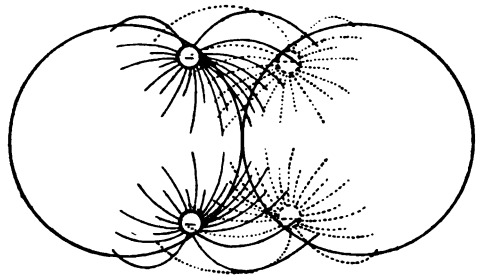


Fig. 18.

einen Teil der Kraftlinien der positiven Sphären entzieht. Durch diesen Vorgang nimmt das erste Atom eine positive, das zweite Atom eine negative Gesamtladung an; wir erhalten ein positives (Fig. 19) und ein negatives Atomion (Fig. 20). Insofern die

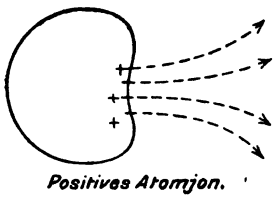


Fig. 19.

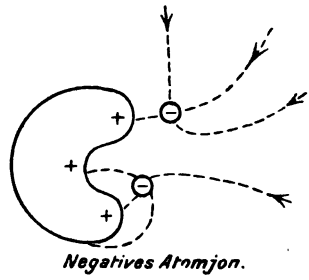


Fig. 20.

Valenzelektronenfelder derartig geformt sind, daß sie leicht noch freie negative Elektronen an ihre positiven Sphären anlagern und somit eine Tendenz zu negativer Ladung besitzen, können sie elektronegativ genannt werden, elektropositiv dagegen solche Elemente, welche leicht negative Elektronen von sich abtrennen lassen. Diese Verhältnisse sind in den Fig. 11—14 schematisch dargestellt.

Nachdem wir die elementaren Valenzelektronenfelder an einzelnen Atomen und an mehratomigen Molekülen schematisch charakterisiert haben, können wir an die Frage nach ihrem elektromagnetischen Frequenzspektrum herantreten. Zur vorläufigen Beantwortung dieser Frage hat der Verfasser die Hypothese[1]) aufgestellt, daß die Bandenspektra den Valenzelektronen eigentümlich sind, daß sie also Frequenzen darstellen, in welchen die Valenzelektronenfelder zu schwingen vermögen. Nach dieser Hypothese ist der Träger eines Bandenspektrums ein einzelnes Atom oder ein aus mehreren Atomen aufgebautes Individuum (Molekül); der Sitz des Spektrums auf diesem Träger ist das elektromagnetische Feld zwischen einem Valenzelektron und einer oder mehreren positiven Sphären.

Der Wert der vorstehenden Hypothese über den elementaren Oszillator des Bandenspektrums ist zunächst ein systematischer, insofern sie uns gestattet, eine Reihe von Eigenschaften des Bandenspektrums einheitlich zu ordnen. Sie besitzt indes auch heuristischen Wert; wie wir nämlich sehen werden, läßt sie mehrere Folgerungen ziehen, die bis jetzt noch nicht experimentell geprüft sind. Ihre Bedeutung für den Chemiker liegt darin, daß sie den Valenzelektronen, welche zusammen mit den positiven Sphären für den Aufbau der Moleküle maßgebend sind, ein Charakteristikum zuweist; es ist auf Grund jener Hypothese zu erwarten, daß jede Änderung in der elektrochemischen Bindung eines Valenzelektrons eine Änderung in dessen Bandenspektrum, in dessen Struktur und vor allem in seiner spektralen Lage zur Folge haben wird.

§ 20. Spektrale Lage der Bandenspektra.

Gemäß der hier zugrunde gelegten Hypothese sind die elektromagnetischen Felder der Valenzelektronen die

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **14**, 525, 1904; Phys. Zeitschr. **7**, 355, 1906; **8**, 81, 1907; **9**, 85, 1908.

elementaren Oszillatoren der Bandenspektra. Da es nun verschiedene Arten der Bindung der Kraftlinien der Valenzelektronen gibt, so sind auch verschiedene Arten[1]) von Bandenspektren zu unterscheiden. Durch Anwendung des Planckschen Elementargesetzes der Strahlung auf die obige Hypothese über das Bandenspektrum konnte der Verfasser zeigen, daß für die verschiedenen Bandenspektren eine untere Grenze der Wellenlänge existiert, oberhalb welcher die Wellenlängen aller Linien des Bandenspektrums liegen müssen. Da somit die spektrale Lage charakteristisch für ein Bandenspektrum ist, so muß gleich hier jene energetische Theorie des Bandenspektrums kurz dargelegt werden.

Die Deformation des elektrischen Feldes eines Valenzelektrons bedeutet Aufnahme von Deformationsarbeit in das Elektronenfeld unter der Einwirkung einer äußeren Kraft. Die von dem Feld des Valenzelektrons aufgenommene Energie oder die Deformation des Feldes mag sich in solchen Grenzen halten, daß die deformierte Bindung des Elektrons bestehen bleibt (partielle Abtrennung des Elektrons von seiner positiven Sphäre), oder sie mag so groß werden, daß das Valenzelektron aus seiner elektrischen Bindung an seine positive Sphäre gelöst wird (totale Abtrennung). Im ersten Falle und im zweiten Falle dann, wenn nach der Abtrennung das Elektron zufällig wieder in die Nähe seiner früheren Bindungsstelle kommt, wird das Valenzelektron nach seiner Bindungsstelle zurückgetrieben, sowie der deformierende Zwang aufhört. Bei der Rückkehr in den nichtdeformierten Zustand erfährt das Feld des Valenzelektrons eine Beschleunigung und gleichzeitig eine Umwandlung und Abgabe der in ihm aufgespeicherten

1) Diesem und den nachstehenden Abschnitten liegen folgende Arbeiten des Verfassers zugrunde: Zur Energetik und Chemie der Bandenspektra. Phys. Zeitschr. **9**, 85, 356, 1908; Fluoreszenz und lichtelektrische Empfindlichkeit organischer Substanzen gemeinsam mit W. Steubing. Phys. Zeitschr. **9**, 481, 1908; Weitere Bemerkungen über die thermische und chemische Absorption im Bandenspektrum. Phys. Zeitschr. **9**, 889, 1908.

Deformationsenergie. Es ist nun der Fall möglich, daß die Deformationsenergie des Elektronenfeldes in die Form elektromagnetischer Strahlungsenergie durch die Beschleunigung des Elektronenfeldes übergeführt und in der Frequenz von dessen Schwingung ausgestrahlt wird. Die Rückkehr des Elektronenfeldes in den nichtdeformierten Zustand kann in mehreren Schwingungen um diesen oder auf mehreren Wegen erfolgen, je nach den Anfangsbedingungen, unter welchen die elektromagnetische Schwingung des Elektronenfeldes einsetzt.

Nun besagt das Plancksche Elementargesetz[1]) in seiner älteren Fassung, daß die Energie (e) eines Oszillators (Resonators) quantenhaft nach ganzen Vielfachen des Produkts $hn = \frac{hc}{\lambda}$ sich ändert, wo $h = 6{,}5 \cdot 10^{-27}$ erg sec eine Konstante, n die Frequenz, c die Lichtgeschwindigkeit, λ die Wellenlänge ist. Ist also V die Deformations- oder Bindungsenergie eines partiell oder total abgetrennten Valenzelektrons, so muß gemäß dem Planckschen Gesetz für sämtliche Wellenlängen, welche bei der Wiederanlagerung des Elektrons emittiert werden können, die Beziehung gelten:

$$\lambda \geqq \frac{hc}{V}.$$

Die Größe $\frac{hc}{V}$ legt also die spektrale Lage des Bandenspektrums eines Valenzelektrons insofern fest, als alle Linien des Spektrums oberhalb $\lambda = \frac{hc}{V}$ liegen müssen. Wird somit der Wert der Bindungsenergie eines Valenzelektrons durch Zusammenlagerung des Atoms mit anderen Valenzfeldern geändert, so wird gleichzeitig sein Bandenspektrum verschoben und zwar nach kleineren Wellenlängen durch Vergrößerung von V, nach größeren Wellenlängen durch Verkleinerung von V. So viele ver-

1) M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1906, S. 153.

schiedenartige chemische Bindungen also ein Valenzelektron eines Atoms einzugehen vermag, so viele Lagen kann das Bandenspektrum dieses Valenzelektrons anzunehmen.

Nach dieser Auffassung vermag bereits ein Valenzelektron eines Elements eine sehr große Anzahl von Bandenspektren zu liefern. Noch größer wird der Reichtum eines Elements an Bandenspektren, wenn seine Atome mehr als ein Valenzelektron an ihrer Oberfläche liegen haben. Auch wenn dann die zwei, drei oder vier Valenzelektronen kongruente elektrische Felder am isolierten Atom haben, so wird durch die totale Abtrennung eines Valenzelektrons das elektrische Feld des zurückbleibenden Elektrons sehr wahrscheinlich beeinflußt und dadurch sein Bandenspektrum verändert. Ein ähnlicher wechselseitiger Einfluß der Valenzelektronenfelder ist auch dann zu erwarten, wenn verschiedene ursprünglich kongruente Valenzelektronenfelder desselben Atoms in verschiedener Weise durch die Bindung an fremde Atome verändert werden. Denn da die Valenzelektronenfelder eines Atoms in einem individuellen Zusammenhang stehen, so muß je nach der Stärke ihrer wechselseitigen Koppelung die Änderung des einen Valenzelektronenfeldes eine bestimmte, wenn auch vielleicht sehr geringe Änderung eines benachbarten Valenzelektronenfeldes desselben Atoms nach sich ziehen; oder, um die chemische Ausdrucksweise zu wählen, hat ein Atom mehrere Valenzen, so wird durch die Absättigung einer Valenz durch eine bestimmte Gruppe die Qualität der noch nicht abgesättigten Valenz verändert, so daß sie also je nach der Art der absättigenden Gruppe eine verschiedenartige Absättigungsfähigkeit zeigt. Die damit gekennzeichnete wechselseitige Veränderung der Valenzelektronenfelder hat eine wechselseitige Beeinflussung ihrer Bandenspektren zur Folge. Freilich wird diese gering sein im Verhältnis zu derjenigen Änderung des Spektrums eines Valenzelektrons, welche durch die Änderung der Bindung des Valenzelektrons selber hervorgebracht wird; und in vielen Fällen mag es als erste Annäherung ausreichend sein, die chemischen Bindungen und die Bandenspektra mehrerer Valenz-

elektronen desselben Atoms als unabhängig voneinander zu betrachten.

Auf Grund der vorstehenden Darlegungen ist leicht ersichtlich, daß die Bandenspektra dank ihrer Lage und Struktur charakteristisch für die Art der Bindung von Atomen in Molekülen sind. Ein Molekül hat ebenso viele Bandenspektra, als in ihm verschiedenartige Valenzelektronenfelder vorkommen; das Molekül selber ist der Träger aller dieser Bandenspektra, die Sitze derselben sind die einzelnen elementaren Felder zwischen den Valenzelektronen und positiven Sphären. Von den Bandenspektren eines Moleküls können gewisse charakteristisch sein für bestimmte Radikale, welche in das Molekül eingebaut sind, und wenn diese Radikale in verschiedenartigen Molekülen vorkommen und überall die Bindung der Valenzelektronen in ihrem Innern dieselbe ist, so werden diejenigen Bandenspektren der Moleküle, welche den Valenzelektronen des gemeinsamen Radikals eigen sind, ganz oder nahezu miteinander übereinstimmen; man wird also, mit anderen Worten, die Bandenspektra der inneren Valenzelektronen eines Radikals in verschiedenartigen Molekülen wiederfinden, während die Bandenspektra derjenigen Valenzelektronen des Radikals variieren werden, mit welchen es an die verschiedenartigen Moleküle gebunden ist.

Außer den hiermit gekennzeichneten „inneren" Bandenspektren von Radikalen kommen gemäß unserer Theorie unter den Bandenspektren eines Moleküls im allgemeinen noch solche Bandenspektra vor, welche charakteristisch sind für die Art der Bindung von den Valenzen, welche den Kern oder die spez. chemische Natur des Moleküls ausmachen; das sind die Bandenspektra derjenigen Valenzelektronen, welche den individuellen Zusammenhang des Moleküls durch ihre nach zwei oder mehreren Atomen laufenden Kraftlinien vermitteln oder eine solche Lage haben, daß ihr Kraftfeld durch mehrere Teile des Moleküls gleichzeitig beeinflußt wird. In der spektralen Lage und Struktur der Bandenspektra derartiger Valenz-

elektronen drückt sich dann optisch die räumliche Konfiguration oder Konstitution des Moleküls aus; ein Beispiel hierfür werden wir weiter unten in den gelockerten Valenzelektronen des Benzolringes kennen lernen.

Die vorstehenden Folgerungen der Theorie über den Zusammenhang zwischen dem Bandenspektrum und der Konstitution eines Moleküls steht in vollkommener Übereinstimmung mit der Erfahrung. Mehr und mehr hat man in den letzten Jahren allein auf Grund von Beobachtungen die Bedeutung der Bandenspektra für die Konstitutionscharakteristik in der Chemie erkannt. Es sei in dieser Hinsicht auf das ausgezeichnete Buch von H. Ley verwiesen: Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen, S. Hirzel, Leipzig 1911.

§ 21. Hypothese über die Koppelung von Bandenfrequenzen.

Im Vorstehenden wurde auf Grund einer Hypothese über die elektrische Oberflächenstruktur der chemischen Atome sowie auf Grund einer Hypothese über die elementaren Oszillatoren der Bandenspektra die Abhängigkeit der spektralen Lage der Bandenspektra von der Bindungsenergie der Valenzelektronen durch Anwendung des Planckschen Elementargesetzes gekennzeichnet. Nach einer Ableitung der Struktur der Bandenspektra aus diesen Hypothesen wurde nicht gesucht. Diese Ableitung ist auch nicht die erste Aufgabe jener Hypothesen, sie sollen vielmehr in erster Linie eine Antwort auf die Frage nach den elementaren Oszillatoren der Bandenspektra liefern. Immerhin sei hier darauf hingewiesen, daß sie eine Erklärung der Tatsache nicht ausschließen, daß ein Bandenspektrum aus so zahlreichen untereinander zusammenhängenden Frequenzen sich zusammensetzt. Es bieten sich für diese Erklärung drei Möglichkeiten, wenigstens was die sichtbaren und ultravioletten Bandenspektra derjenigen Valenzelektronen betrifft, welche relativ zu ihrer Bindungsstelle Schwingungen ausführen, ohne hierbei das eigene Atom synchron mitzunehmen (Bandenspektra totaler Valenzfelder).

Erstens kann man in grober Annäherung von der Annahme ausgehen, daß die positiven Sphären, an welche das Valenzelektron gebunden ist, während der Schwingungen des Valenzfeldes unverändert bleiben, daß also lediglich eine Schwingung des Valenzelektrons relativ zu seiner Lage im Zustand der Ruhe in Betracht kommt. In diesem Falle haben wir anzunehmen, daß das Valenzelektron auf einer Kurve, wie sie Fig. 21 darstellt, unter mehrfachen Hinundhergängen nach seiner Bindungsstelle zurückkehrt und dabei während der Beschleunigungen im Aphel und Perihel seiner Bahn Teile seiner Deformationsenergie als Lichtenergie ausstrahlt. Den verschiedenen Beschleunigungsstellen der Bahn würden verschiedene Beträge der Deformationsenergie und gemäß dem Planckschen Gesetz verschiedene Frequenzen entsprechen; die Aphelfrequenzen und die Perihelfrequenzen würden unter sich eine Reihe oder eine Bande bilden, diese (kurzwellige Bande) würden bei kleineren Wellenlängen als jene (langwellige Bande) liegen. Die beiden Bandenarten würden in der Weise miteinander gekoppelt sein, daß die kurzwellige Bande nicht ohne die langwellige zur Emission gebracht werden kann. Außerdem würde die kurzwellige Bande von einer Kante nach längeren Wellen, die langwellige Bande von einer Kante nach kürzeren Wellen laufen. Der Verfasser würde die vorstehende von ihm gezogene Folgerung nicht erwähnen, wenn sie nicht durch die Beobachtung in mehreren Fällen sich hätte bestätigen lassen; die hypothetisch gefolgerte Koppelung von kurzwelligen und langwelligen Banden werden wir weiter unten bei der Fluoreszenz kennen lernen. Wenn nun gemäß dem Vorstehenden plausibel gemacht ist, daß ein in seiner Gesamtheit schwingendes Valenzelektronenfeld eine diskontinuierliche Reihe von Frequenzen bei der Abnahme seines Energieinhalts durchlaufen muß, so ist

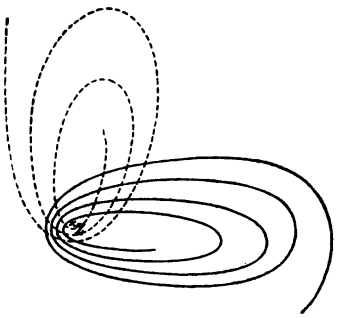


Fig. 21.

damit doch noch nicht erklärt, warum diese Reihe die Struktur einer Deslandreschen Bande hat. Es ist wahrscheinlich, daß die Beantwortung dieser Frage erst eine neue Erkenntnis der Atomdynamik des Valenzelektrons erfordert. Bemerkt sei hier noch, daß gemäß der vorstehenden Anschauung über das Zustandekommen einer Bande ein und dasselbe Valenzelektron eine Gruppe von Bandenfrequenzen dadurch durchlaufen kann, daß die Achse seiner Bahn mehrere Lagen relativ zu der Achse annimmt, welche durch die Ruhelage und einen ausgezeichneten Punkt der positiven Sphäre gelegt werden kann. Wie nämlich am Schlusse dieses Abschnitts dargelegt wird, ist die Kraft auf das Elektron wahrscheinlich abhängig von der Winkellage des Radiusvektors von seiner Ruhelage nach dem jeweiligen Orte.

Die zweite Möglichkeit einer Erklärung des Reichtums der Frequenzen eines Valenzelektrons besteht in folgendem. Die Schwingungen des totalen Feldes eines Valenzelektrons mögen in den Feldern der Koppelung mit anderen Valenzelektronen desselben Atoms gleichzeitige Schwingungen veranlassen und durch diese Koppelung der Schwingungen mehrerer Oszillatoren sowie unter der fortschreitenden Änderung der Koppelung bei der Wiederanlagerung des Elektrons mögen dessen Frequenzen zu einer Bandengruppe vervielfältigt werden.

Drittens ist auch folgende Möglichkeit ins Auge zu fassen. Die positiven Sphären, nach welchen die Kraftlinien des Elektrons laufen, mögen während dessen Schwingungen nicht unverändert bleiben, sondern mögen selbst relativ zu ihrer ursprünglichen Lage in Schwingungen geraten oder während der Wiederanlagerung des Valenzelektrons in periodischen Deformationen wieder zu der ursprünglichen Form zurückkehren, welche sie vor der Abtrennung des Valenzelektrons hatten. Gerade diese letzte Möglichkeit ist ernstlich im Auge zu behalten. Wir werden nämlich später finden, daß bei der Abtrennung eines Valenzelektrons von der positiven Sphäre des eigenen Atoms der unter dieser liegende Atomteil (positive Archionen) wahrscheinlich ebenfalls eine Deformation erfährt, welche eine Änderung seiner Frequenzen zur Folge hat.

Ist dem so, dann werden die Schwingungen des sich wiederanlagernden Valenzelektrons von Schwingungen der zugeordneten positiven Sphären (Archionen) begleitet sein und es mag dadurch eine gesetzmäßige Vervielfältigung der Frequenzen des Valenzelektrons bedingt werden.

Wie man sieht, schließen die hier gewählten hypothetischen Grundlagen einer Theorie der Bandenspektra eine Weiterentwicklung zu einer Erklärung der Bandenstruktur nicht aus. Indes wäre es gewagt, jetzt schon über die vorstehenden allgemeinen Erwägungen hinausgehen und die Hypothesen für eine Diskussion des Ursprungs einer Bande spezialisieren zu wollen. Bevor dies geschieht, muß die Struktur des elementaren Feldes der Valenzelektronen erst noch genauer erforscht sein. Und eine dynamische Theorie der Bandenstruktur wird sich nicht trennen lassen von einer gleichzeitigen Behandlung des merkwürdigen Umstandes, daß die elementare Emission und Absorption wahrscheinlich nach Vielfachen von hn erfolgt. Dazu hat man bei jedem Schritt auf diesem schwierigen Gebiet eingedenk zu sein, daß es sich um atomdynamische Probleme handelt, die wahrscheinlich nicht mit mediumdynamischen Vorstellungen gelöst werden können, vielmehr neuartige Erkenntnisse erfordern. Will man die Schwingungen der Felder der Valenzelektronen mit denjenigen endlicher Oszillatoren vergleichen, so darf man jedenfalls nicht an unveränderliche Hertzsche Oszillatoren denken, sondern an Oszillatoren, deren Konfigurationen Schwingungen ausführen, während ihre elektromagnetische Energie schwingt, also an endliche Oszillatoren, deren Kapazität und Selbstinduktion während der elektromagnetischen Schwingungen kontinuierlich, diskontinuierlich oder periodisch veränderlich sind und die gleichzeitig noch mit anderen Oszillatoren gekoppelt sind. Auch läßt sich eine Dynamik der Bandenspektra wahrscheinlich nicht auf der Hypothese aufbauen, daß das elektrische Feld des Valenzelektrons zentrisch symmetrisch ist und daß das Elektron nach einem Punkt hin mit einer Kraft angezogen wird, welche umgekehrt proportional einer Potenz des Abstandes von diesem Punkt ist. Die Vernachlässigung der Form

der bindenden positiven Sphäre dürfte unzulässig sein. Das Valenzfeld ist sicher dissymmetrisch in Achsen, welche durch das Valenzelektron gehen und die zugeordnete positive Sphäre schneiden. Bei einer Schwingung des Elektrons auf einer derartigen Achse sind darum die rücktreibenden Kräfte auf das Elektron auf derjenigen Seite der Ruhelage, auf welcher die positive Sphäre liegt, größer als auf der abgewandten Seite; oder es ist die rücktreibende Kraft auf das Elektron nicht allein abhängig von dem Abstand von seiner Ruhelage, sondern auch eine Funktion der Richtung des Radiusvektors von seiner Ruhelage nach dem Mittelpunkt des verschobenen Valenzelektrons.

Im Vorstehenden ist immer nur eine untere Grenze für die Lage der Bandenspektra, speziell für den Beginn der kurzwelligen Banden angegeben worden. Nun lehrt die Erfahrung in einer Reihe von Fällen, daß mit kurzwelligen Banden langwellige Banden gekoppelt sind, und auch die vorstehenden Ausführungen lassen das gleichzeitige Vorkommen von kurz- und langwelligen Banden vermuten. Über die Lage der langwelligen Banden sagt unsere Theorie nichts aus oder nur so viel, daß sie im Gebiete längerer Wellen als die gekoppelten kurzwelligen Banden liegen müssen. Die Erfahrung ergibt, daß im allgemeinen die kurzwelligen von den langwelligen Banden durch einen Zwischenraum im Spektrum voneinander getrennt sind, in welchem nur sehr wenige Bandenlinien auftreten; ein Beispiel hierfür ist das bereits erwähnte Bandenspektrum des Quecksilbers. Es können indes auch die zwei Gebiete kurz- oder langwelliger Banden sich unmittelbar aneinander anschließen oder zum Teil ineinander übergreifen, wie das Bandenspektrum des Natriums lehrt.

§ 22. Bandenspektra totaler Valenzfelder.

Ein Valenzelektron kann mit dem größeren Teil seiner Kraftlinien an das eigene Atom, mit dem kleineren Teil an andere Atome gebunden sein. Die Bindung an das eigene Atom hat dann im allgemeinen einen größeren

Energiewert und größere rücktreibende Kräfte als die Bindung an die anderen Atome. Es sind nun zwei Fälle hinsichtlich der Schwingungen des Valenzfeldes möglich. Erstens können alle Kraftlinien des Feldes des Valenzelektrons an den Schwingungen teilnehmen (Schwingungen des totalen Valenzfeldes), zweitens kann nur ein Teil des Valenzfeldes, nämlich der nach anderen Atomen laufende Teil (partielles Valenzfeld), Schwingungen ausführen, während der übrige Teil des Feldes, der nach dem eigenen Atom läuft, in erster Annäherung unverändert oder starr bleibt. Bei den Schwingungen totaler Valenzfelder ist das Valenzelektron für sich allein relativ zu seiner Bindungsstelle in Bewegung; bei der Schwingung eines partiellen Valenzfeldes ist es belastet mit der Masse des eigenen Atoms und führt mit diesem zusammen die Schwingung aus.

Die Bandenspektra der totalen Valenzfelder lassen sich je nach der Art der Bindung der Valenzelektronen in folgende Gruppen ordnen. Ist ein Valenzelektron nur an das eigene Atom gebunden, so nennen wir es ungesättigt. Dieser Fall liegt vor bei den einatomigen Molekülen im gasförmigen Zustand; es kann indes auch an einem Atom, das an ein mehratomiges Molekül angebaut ist, ein ungesättigtes Valenzelektron vorkommen, es muß dann das Atom mindestens noch ein zweites Valenzelektron besitzen, durch welches es an das Molekül gebunden ist.

Ist V_u die Bindungsenergie eines ungesättigten Valenzelektrons, so muß gemäß § 20 sein Bandenspektrum oberhalb $\lambda = \frac{hc}{V_u}$ liegen. So ist die Bindungsenergie des ungesättigten Valenzelektrons des Quecksilberatoms zu $1{,}1 \cdot 10^{-11}$ erg angenähert bestimmt worden; demnach berechnete sich als untere Grenze seines Bandenspektrums $\lambda = 179\ \mu\mu$. In der Tat fand W. Steubing[1]), daß Quecksilberdampf in der Nähe von λ 186 $\mu\mu$ eine Bande besitzt, welche nach längeren Wellen läuft. Sie erwies sich als gekoppelt (§ 21) mit

1) W. Steubing, Phys. Zeitschr. **10**, 787, 1909.

den schon länger bekannten langwelligen Banden, welche im Blau und Violett liegen und nach kürzeren Wellen laufen. Wurde nämlich durch Lichtabsorption die kurzwellige Bande zur Lichtemission angeregt, so beteiligte sich auch die langwellige Bande an der Emission.

Ein weiteres Beispiel für Bandenspektra ungesättigter Valenzelektronen sind die Bandenspektra der einatomigen Dämpfe von Natrium und Kalium. Da V_u bei diesen Elementen klein ist, so liegen sie, wie theoretisch zu erwarten ist und die Erfahrung bestätigt, im sichtbaren Spektrum und setzen sich ebenfalls aus kurzwelligen und langwelligen Banden zusammen.

Insofern jedes chemische Element Valenzelektronen an seiner Oberfläche liegen hat und insofern es in dem Zustand einatomiger Moleküle in Dampfform existieren kann, muß gemäß unserer Theorie jedes chemische Element Bandenspektra ungesättigter Valenzelektronen besitzen. So schreiben wir auch den Edelgasen, wie Helium, Valenzelektronen zu; nur sind diese bei ihnen so tief in die positiven Sphären des eigenen Atoms (vergl. Fig. 16) eingesunken, daß sie nicht mehr nach anderen Atomen Kraftlinien entsenden und sie an das eigene Atom binden können. Gemäß dieser Vorstellung ist zu erwarten, daß die Bindungsenergie V_u der Valenzelektronen des Heliums groß ist und folglich ihre Bandenspektra im Gebiete sehr kleiner Wellenlängen liegen. In der Tat ist bei Helium im sichtbaren und bekannten ultravioletten Spektrum keine Bande aufgefunden worden, wohl aber ist gemäß unserer Theorie ein Bandenspektrum des Heliums unterhalb $\lambda = 0{,}1\ \mu$ zu erwarten.

Ein Valenzelektron, das gleichzeitig an das eigene Atom und an ein fremdes oder mehrere fremde Atome gebunden ist, heißt gesättigt. Je nach dem Verhältnis der Zahl seiner Kraftlinien, welche nach der positiven Sphäre des eigenen Atoms laufen, und der Zahl der nach fremden positiven Sphären laufenden Kraftlinien, gibt es verschiedene Grade der Sättigung. Als Energie V_g der totalen Bindung des gesättigten Elektrons definieren wir die Arbeit, welche geleistet werden muß, um das Valenzelektron

von seiner Bindungsstelle, und zwar sowohl von der zugeordneten positiven Sphäre des eigenen wie des fremden Atoms so weit fortzuführen, daß es frei beweglich oder total abgetrennt wird.

Die untere Grenze für die Wellenlängen des Bandenspektrums des totalen Feldes eines gesättigten Valenzelektrons berechnet sich auch in diesem Falle nach der Formel $\lambda = \frac{hc}{V_g}$. Nun ist V_g im allgemeinen größer als V_u für ein Valenzelektron, insofern durch die Annäherung einer fremden positiven Sphäre an das Valenzelektron auf den von seinem Atom abgewandten Seiten eine stärkere Bindung und größere Sättigung erzielt wird. Darum liegen die Bandenspektra des gesättigten Valenzelektrons im allgemeinen bei kleineren Wellenlängen als das Bandenspektrum des ungesättigten Elektrons.

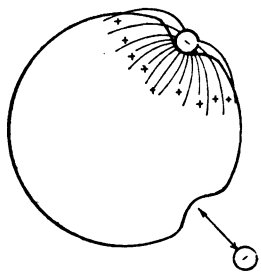


Fig. 22.

Ein Beispiel für die vorstehende Folgerung bieten die Bandenspektra des Sauerstoffs. Die Banden der ungesättigten Valenzelektronen des einatomigen Sauerstoffmoleküls liegen nach W. Steubing[1]) zwischen λ 333 und 245 $\mu\mu$, sie sind kurzwellig; in Fig. 22 ist das eine der zwei Valenzelektronen des Sauerstoffs, das in Schwingungen begriffen sein soll, ohne Kraftlinien gezeichnet und mit einem Doppelpfeil markiert. Im zweiatomigen Sauerstoffmolekül sind die Valenzelektronen abgesättigt; darum sind die kurzwelligen Banden des in ihm gesättigten Valenzelektrons (vergl. Fig. 18) nach kürzeren Wellenlängen verschoben; sie liegen zwischen 190 und 120 $\mu\mu$. In dem dreiatomigen Sauerstoffmolekül, dem Ozonmolekül (Fig. 23), ist die Sättigung der Valenzelektronen geringer als im zweiatomigen Molekül; dies ist aus der Tatsache zu folgern, daß die Bildung von Ozon aus zweiatomigem Sauerstoff ein endothermer Prozeß ist. Gemäß der Theorie müssen

1) W. Steubing, Ann. d. Phys. **33**, 553, 1910.

darum die kurzwelligen Banden des Ozons zwischen λ 333 μ (ungesättigtes Elektron) und λ 190 $\mu\mu$ (Sättigung im zweiatomigen Molekül) liegen; in der Tat besitzt Ozon [1]) in der Gegend von λ 258 $\mu\mu$ kurzwellige Banden.

Ein weiteres Beispiel für die Verschiebung eines Bandenspektrums nach kürzeren Wellenlängen geben die Bandenspektra der Valenzelektronen des Natriums und Kaliums. Diese liegen für die ungesättigten Elektronen im Sichtbaren; werden indes die Valenzelektronen durch die intensive Bindung an Chlor- oder

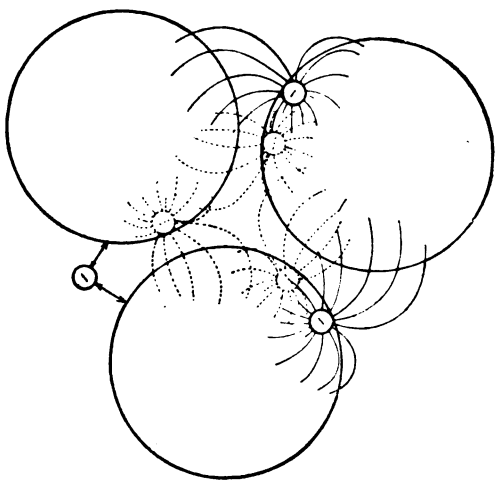


Fig. 23.

Bromatome abgesättigt, so rücken ihre Banden weit ins Ultraviolett, nämlich sogar unterhalb λ 0,2 μ. Der gleiche Vorgang hat statt mit den Bandenspektren der Valenzelektronen der Halogenatome. Darum zeigen *NaCl* und *NaBr* im Sichtbaren und im Anfang des Ultraviolett keine Absorption.

Es ist bekannt, daß fast alle Substanzen, welche im Sichtbaren und im Anfang des Ultraviolett lichtdurchlässig sind, bei λ 0,19 μ

1) W. N. Hartley, Chem. News **42**, 268, 1880. E. Meyer, Ann. d. Phys. **12**, 849, 1903.

anfangen, eine mit abnehmender Wellenlänge wachsende Absorption zu zeigen. Es sind dies alles Substanzen (Wasser, Methan, Quarz, Flußspat, Stickstoff), in welchen die Sättigung aller vorkommenden Valenzelektronen gut ist; daher rührt ihre Durchlässigkeit; indes müssen andererseits im weiteren Ultraviolett die Bandenspektra ihrer Valenzelektronen liegen, da V_g für alle diese Substanzen zwar groß, aber für alle von der Ordnung $5 \cdot 10^{-11}$ erg ist.

Den dritten Fall von Bindung stellen die gelockerten Valenzelektronen dar. Es können nämlich dem Valenzelektron eines Atoms dadurch Kraftlinien seiner positiven Sphäre entzogen werden, daß sich ein fremdes Elektron an seine positive Sphäre anlagert, ein Fall, der bereits oben (§ 19, Fig. 20) für das negative Atomion erwähnt wurde; oder es kann ein Valenzelektron durch die Annäherung eines fremden Valenzelektrons, z. B. infolge der besonderen Struktur eines Moleküls, von seiner positiven Sphäre fort nach einer von ihr entfernteren Bindungsstelle geschoben werden. In beiden Fällen wird die Bindungsenergie V_u des ungesättigten Elektrons um die bei der Annäherung des fremden Elektrons geleistete Deformationsarbeit verkleinert; die totale Abtrennung des so deformierten Elektrons erfordert also eine geringere Arbeit V_o als die Abtrennung des ungesättigten Elektrons. Aus diesem Grunde heißt das Valenzelektron in diesem Falle gelockert.

Durch die Lockerung eines Valenzelektrons wird sein Bandenspektrum nach längeren Wellen verschoben gemäß der Formel $\lambda = \frac{hc}{V_o}$, da $V_o < V_u$ ist. Und wie es verschiedene Grade der Sättigung eines Valenzelektrons gibt, so gibt es auch verschiedene Grade der Lockerung und somit eine verschieden weite Verschiebung seines Spektrums nach längeren Wellen.

Beispiele von Bandenspektren der gelockerten Valenzelektronen von negativen Atomionen sind bis jetzt noch nicht bekannt. In heuristischer Hinsicht sei bemerkt, daß nicht bloß das eigene

Valenzelektron des negativen Atomions als gelockert zu betrachten ist, sondern auch das angelagerte fremde Elektron. Die Energie von dessen Bindung an das fremde Atom ist viel kleiner als diejenige des eigenen Valenzelektrons; darum muß sein Bandenspektrum bei sehr großen Wellenlängen liegen. Es ist möglich, daß die kürzlich von H. Rubens und O. v. Baeyer[1]) entdeckte äußerst langwellige Strahlung des Quecksilbers in vorstehendem Sinne zu deuten ist.

Für den zweiten Fall der Lockerung von Valenzelektronen, für die Lockerung durch Annäherung fremder Valenzelektronen infolge der Struktur eines Moleküls, sind dagegen mehrere Beispiele bekannt. Das bekannteste davon ist der Benzolring. In ihm sind 6 Kohlenstoffatome durch ihre Valenzelektronen so zusammengebunden, daß jedes Atom mit dem vorausgehenden und mit dem folgenden Atom je durch eines seiner vier Valenzelektronen und durch das dritte Valenzelektron mit einem Wasserstoffatom zusammengebunden ist, während das vierte Valenzelektron nicht bloß ungesättigt bleibt, sondern durch die Annäherung der Valenzelektronen gleichen Schicksals von seiten der benachbarten Atome gelockert wird. Bedeutet das Zeichen ⟷ Bindung zweier Atome aneinander durch je ein Valenzelektron, also Sättigung zweier Valenzelektronen, das Zeichen —o Lockerung eines Valenzelektrons, so kann man die Struktur des Benzols durch die Fig. 24 schematisch darstellen. Das Benzolmolekül besitzt demnach 6 gleichartige gelockerte Valenzelektronen. Gemäß unserer Theorie darf man erwarten, daß die kurzwelligen Banden der gelockerten Elektronen des Benzols im zugänglichen Ultraviolett liegen. In der Tat besitzt diese Substanz im Gebiet von λ 340 bis 270 $\mu\mu$ sieben kurzwellige Banden. Wird durch Annäherung weiterer Valenz-

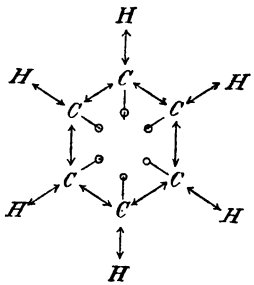


Fig. 24.

1) H. Rubens und O. v. Baeyer, Berl. Akad. 1911, S. 339.

elektronen, so durch die Kondensation zweier bez. dreier Benzolringe im Naphtalin bez. Anthrazen die Bindungsenergie der gelockerten Elektronen weiter verringert, so rückt, wie es die Theorie verlangt und die Erfahrung bestätigt, ihr Bandenspektrum noch weiter nach größeren Wellenlängen. Die kurzwelligen Banden des Naphtalins liegen nämlich im Gebiet 360 bis 310 $\mu\mu$, diejenigen des Anthrazens im Gebiete 450—380 $\mu\mu$. Werden dagegen die gelockerten Valenzelektronen des Benzols aus dem Zustand der Lockerung in denjenigen der Sättigung übergeführt, werden sie nämlich durch Anlagerung von Wasserstoffatomen gesättigt durch Überführung des Benzols in Hexahydrobenzol, so wird ihr Bandenspektrum, wie es die Theorie verlangt und die Erfahrung bestätigt, in entgegengesetzter Richtung weiter ins Ultraviolett verschoben.

Andere Beispiele für Bandenspektra gelockerter Valenzelektronen sind die Banden [1]) der sogenannten chromophoren Gruppen der organischen Farbstoffe.

Zwischen den Bandenspektren der gesättigten, ungesättigten und gelockerten Valenzelektronen besteht kein prinzipieller Unterschied; wenn sie hier mit verschiedenen Namen belegt werden, so geschieht dies nur der Übersicht halber. Ein und dasselbe Valenzelektron kann der Reihe nach gesättigt, ungesättigt oder gelockert sein; es verschiebt sich dann sein Bandenspektrum mit abnehmendem Werte seiner Bindungsenergie nach größeren Wellenlängen.

Der Umstand, daß die Bandenspektra der totalen Valenzfelder gesättigter Elektronen in den meisten Fällen im äußersten Ultraviolett liegen, ist der Grund, warum sie bis jetzt erst so wenig erforscht sind. In diesem Teil des Spektrums werden ja fast alle optischen Apparate mangels der Lichtdurchlässigkeit der in ihnen vorkommenden Medien unzureichend. Zahlreichere Beispiele sind für die Bandenspektra der ungesättigten Valenzelektronen aufgefunden worden, vor allem aber liegen bereits ziemlich eingehende Untersuchungen über die Bandenspektra der gelockerten Valenz-

1) Vergl. H. Ley, Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. S. Hirzel, Leipzig 1910.

elektronen vor, da diese in das zugängliche ultraviolette oder sichtbare Spektrum verschoben sind. Um die Erforschung der ultravioletten Bandenspektra, insbesonders der Benzolderivate, hat sich vor allem W. N. Hartley[1]) Verdienste erworben. E. C. C. Baly[2]) und seine Mitarbeiter haben diese Untersuchungen mit Erfolg auf andere organische Substanzen ausgedehnt.

§ 23. Intra- und intermolekulare Bandenspektra partieller Valenzfelder.

Wie bereits zu Anfang des vorhergehenden Paragraphen dargelegt ist, kann auch derjenige Teil des Feldes eines Valenzfeldes, mit welchem es an fremde Atome gebunden ist, Schwingungen ausführen, während der übrige Teil des Feldes nur wenig oder nicht merkbar deformiert wird. Es ist zwischen zwei Arten derartiger Bandenspektra partieller Valenzfelder zu unterscheiden.

Erstens kann das partielle Valenzfeld eine Bindung zwischen zwei Atomen herstellen, also innerhalb desselben chemischen Moleküls liegen. Die Schwingungen erfolgen dann innerhalb des Moleküls in der Weise, daß das partiell schwingende Elektron zusammen mit seinem eigenen Atom hin und her geht, daß also die zusammengebundenen Atome des Moleküls selber in den sie bindenden partiellen Valenzfeldern relativ zueinander Schwingungen ausführen. Das Bandenspektrum dieser Schwingungen heißt darum intramolekular. In Fig. 25, dem schematischen Valenzbilde eines Moleküls zweier gleichartiger Atome, sind die Kraftlinien der partiellen Valenzfelder, welche die Bindung bewirken, gestrichelt,

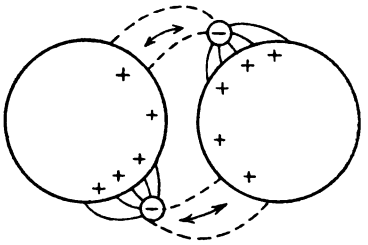


Fig. 25.

1) Vergl. H. Ley, Farbe und Konstitution, S. 77.
2) Vergl. H. Ley, ebenda.

die übrigen ausgezogen gezeichnet und die schwingenden Felder durch Doppelpfeile markiert.

Auch auf die intramolekularen Bandenspektra partieller Valenzfelder läßt sich das Plancksche Elementargesetz anwenden. Ist V_p die Energie der partiellen Bindung eines Valenzelektrons an fremde positive Sphären, muß also bei der totalen Abtrennung des Elektrons von diesen und der Zurückleitung aller seiner Kraftlinien an das eigene Atom die Arbeit V_p geleistet werden, so liegt bei Anwendung jenes Gesetzes das zugeordnete intramolekulare Bandenspektrum oberhalb der Wellenlänge $\lambda = \frac{hc}{V_p}$. Nun ist V_p im allgemeinen beträchtlich kleiner als V_u und V_g, darum liegen die intramolekularen Bandenspektra im allgemeinen bei viel größeren Wellenlängen als die kurzwelligen Banden der totalen Valenzfelder, nämlich im ultraroten Teil des Spektrums.

In der Tat besitzen nun alle bis jetzt eingehend untersuchten mehratomigen Moleküle ultrarote Banden und deren spektrale Lage ändert sich, wenn die Bindung im Molekül geändert wird. Auch bei dieser Art von Spektren bleibt die Lage der inneren intramolekularen Banden eines Radikals ungeändert, wenn es ohne wesentliche Änderung seiner inneren Bindungen in verschiedene Moleküle unter Änderung seiner äußeren Bindung übergeführt wird. So zeigt die Hydroxylgruppe eine Absorptionsbande bei 2,95 μ, mag sie im Wasser- oder in einem Alkoholmolekül vorkommen. Auch kehrt die ultrarote Absorptionsbande des partiellen Valenzfeldes $C \longleftrightarrow H$ in sehr zahlreichen verschiedenartigen Kohlenwasserstoffen genau oder nahezu an derselben Stelle im Spektrum wieder.

Die ultraroten intramolekularen Banden partieller Valenzfelder sind demnach ebenso charakteristisch für die in einem Molekül vorkommenden einzelnen Atombindungen und unter Umständen auch für die spez. Konstitution des Moleküls wie die Bandenspektra der totalen Felder gesättigter oder gelockerter Elektronen. Indes sind sie bis jetzt in dieser Hinsicht erst wenig untersucht und

verwendet worden deswegen, weil die Handhabung der Technik im Ultrarot schwieriger und umständlicher ist als im Sichtbaren und im Ultraviolett und auch keine so genauen Messungen als hier gestattet. Die ausgedehnteste Untersuchung ultraroter Spektra und ihrer Beziehung zur Konstitution von Molekülen verdanken wir W. W. Coblentz[1]); er gibt auch eine Zusammenstellung älterer Untersuchungen über ultrarote Bandenspektra.

Bevor der zweite Fall der Bandenspektra partieller Valenzfelder behandelt wird, ist es notwendig, den Begriff des Moleküls im festen und flüssigen Zustand klarzustellen. Unter einem Molekül denken wir uns ein Individuum, das aus einem Atom besteht oder aus mehreren Atomen von bestimmter wechselseitiger Bindung aufgebaut ist, und das bei irgendeiner seiner möglichen Betätigungen, z. B. bei einer fortschreitenden oder rotierenden Bewegung, nicht durch Kräfte von seiten benachbarter Moleküle behindert wird. Diesem idealen, vollkommen unbeschränkten Dasein eines Moleküls kommt der Zustand des Moleküls in einem Gase nahe; es ist nur während der Zusammenstöße mit anderen Molekülen wechselseitigen Kräften unterworfen und die Zeitdauer dieser Zusammenstöße ist kurz verglichen mit der zwischen ihnen liegenden Zeit unbeschränkter Bewegung. Werden dagegen die Moleküle in den flüssigen oder kristallinischen Zustand übergeführt, so geraten sie in eine wechselseitige Abhängigkeit; diese besteht darin, daß einige Kraftlinien der Valenzelektronen eines jeden Moleküls aus dem Molekülverband heraustreten und nach positiven Sphären benachbarter Moleküle laufen und sie an das eigene Molekül binden. Ist diese wechselseitige Bindung räumlich, d. h. von Molekül zu Molekül, ungeordnet und zeitlich wechselnd, dann befinden sich die Moleküle im flüssigen Zustand; ist die Bindung dagegen räumlich geordnet und zeitlich konstant, so stellt das Aggregat der Moleküle einen Kristall dar. Nun ist die wechselseitige Bindung der Moleküle im flüssigen und kristal-

1) W. W. Coblentz, Bericht über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und ultraroten Absorptionsspektren. Jahrb. d. Rad. und El. 4, 7, 1907.

linischen Zustand viel weniger stark als die wechselseitige Bindung der Atome im Molekül, der Energiewert V_m der Bindung eines Valenzelektrons eines Moleküls an ein benachbartes Molekül ist erheblich kleiner als die Energie V_p seiner Bindung im Molekül, wie aus dem Vergleich der molekularen Bildungswärmen chemischer Moleküle mit den molekularen Schmelz- und Kristallisationswärmen folgt; die intermolekulare Bindung der Moleküle, ihr kristallinischer und flüssiger Zustand, löst sich darum bei Steigerung der Temperatur früher als die intramolekulare Bindung auf. Wir können deshalb sagen, daß das chemische Molekül bei der Überführung in den flüssigen und kristallinischen Zustand in sehr vielen Fällen innerlich in der Hauptsache unverändert bleibt, daß indes infolge der intermolekularen Bindung immerhin eine geringe Änderung seiner intramolekularen Bindung und damit seiner elementaren Eigenschaften sich einstellt. In dem Sinne der vorstehenden Ausführungen können wir darum von einem Gas-, Flüssigkeits- oder Kristallmolekül sprechen.

Die Kraftlinien, welche von einem Valenzelektron eines Moleküls zu einem benachbarten Molekül laufen, sind ein, wenn auch sehr kleiner Teil des Valenzfeldes des Elektrons. Wie wir nun den intramolekularen partiellen Valenzfeldern Bandenspektra zugeeignet haben, so haben wir dies, um folgerichtig zu sein, auch für die intermolekularen partiellen Valenzfelder zu tun. Deren Bandenspektra müssen, da V_m beträchtlich kleiner als V_p ist, bei noch größeren Wellenlängen als die intramolekularen Spektra liegen. Nun sind von H. Rubens[1]) und seinen Mitarbeitern bei kristallisierten Substanzen in der Tat im äußersten Ultrarot optische Eigenfrequenzen mit Hilfe optischer Methoden aufgefunden worden; auch lassen sich, wie es scheint, im Gebiete Hertzscher Wellen Eigenfrequenzen in Absorption nachweisen,

1) H. Rubens und E. Aschkinaß, Wied. Ann. **67**, 459, 1899. H. Rubens und H. Hollnagel, Berl. Akad. 1911, S. 26. H. Rubens u. R. W. Wood, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 96, 1911. H. Rubens, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 102, 1911.

welche charakteristisch für die untersuchte Substanz sind. Es ist möglich, daß diese Frequenzen im äußersten Ultrarot den partiellen intermolekularen Valenzfeldern zuzuordnen sind. Der Beweis hierfür würde sich durch die Beantwortung der Frage erbringen lassen, ob jene Eigenfrequenzen nur dem kristallinischen oder flüssigen, nicht auch dem gasförmigen Zustand eigentümlich sind.

Insofern die intermolekulare Bindung bereits ein Aggregat von Molekülen zur Voraussetzung hat und insofern die Schwingung eines intermolekularen partiellen Valenzfeldes notgedrungen eine Schwinguug der benachbarten Moleküle bedingt, sind zwar deren Frequenzen noch abhängig von der speziellen Natur des einzelnen Moleküls, aber außerdem auch von der Anordnung der Moleküle relativ zueinander. Die intermolekularen Eigenfrequenzen sind darum nicht mehr ausschließlich Eigenschaften elementarer Oszillatoren, sondern gehören bereits in das Gebiet der Dynamik optischer und elastischer Medien und unter diesem Gesichtspunkt sind sie auch neuerdings zuerst von Madelung[1]), später von anderen Autoren[2]) diskutiert worden.

Die Schwingungen der intramolekularen und intermolekularen partiellen Valenzfelder haben den Zug gemeinsam, daß bei ihnen zusammen mit dem Valenzfeld ein Atom oder Molekül schwingt, während bei den Schwingungen totaler Valenzfelder die Valenzelektronen ohne die Last eines Atoms oder Moleküls in Bewegung sind. Dieser Unterschied mag einen Unterschied in der Struktur der zwei Gruppen der Bandenspektra zur Folge haben. Die oben (§ 14) charakterisierte Bandenstruktur ist bis jetzt jedenfalls nur in den Spektren totaler Valenzfelder festgestellt worden.

§ 24. Struktureller Einfluß von benachbarten Radikalen und Molekülen auf Bandenspektra.

Nach den bisherigen Darlegungen kommt jedem Valenzelektron ein Bandenspektrum zu; ein gesättigtes Valenzelektron

1) E. Madelung, Gött. Nachr. März 1909; Phys. Zeitschr. **9**, 898, 1910.

2) W. Sutherland, Phil. Mag. **20**, 657, 1910. R. Lindemann, Phys. Zeitschr. **11**, 609, 1910. Stein, Phys. Zeitschr. **11**, 1209, 1910. A. Einstein, Ann. d. Phys. **34**, 170, 590, 1911.

besitzt sogar zwei Bandenspektra, das ultraviolette seines totalen Feldes und das ultrarote seines partiellen Feldes. Kommt ein Valenzelektron an einem Molekül vor, ist also sein zugeordnetes Atom in dieses eingebaut, dann wird die Lage und Struktur seines Bandenspektrums in erster Linie durch seine Bedingungsenergie und durch die Form seines Feldes bestimmt. Indes sind vor allem für die Struktur seines Spektrums auch die Atome oder Kraftfelder in seiner Nachbarschaft von Einfluß. Einmal wird nämlich durch die Bindungsverhältnisse in der Nachbarschaft des Elektrons dessen eigene Bindung infolge des individuellen Zusammenhanges im Molekül im Zustand der Ruhe beeinflußt. Auch ist der Fall möglich, daß das Valenzelektron nicht bloß an das eigene und ein fremdes Atom gebunden ist (einfache Bindung), sondern gleichzeitig noch einem zweiten oder dritten benachbarten Radikal desselben Moleküls Kraftlinien zusendet (mehrfache Bindung). Dieser Fall wird im dritten Teil dieser Schrift eingehend zu besprechen sein.

Sodann macht sich ein derartiger Einfluß der Radikale eines Moleküls, welche einem seiner Valenzelektronen benachbart sind, bei den Schwingungen des Feldes des Elektrons, insbesondere bei den Schwingungen totaler Felder geltend, welche von den Valenzelektronen ohne ihre Atome ausgeführt werden. Bei diesen kann das Elektron in den Wirkungsbereich der positiven Sphären benachbarter Radikale kommen und ihnen mehr oder weniger Kraftlinien zusenden. Oder es kann das schwingende Valenzelektron allein durch die räumliche Ausdehnung benachbarter Radikale in seiner Bewegungsfreiheit gehindert werden.

Auf die vorstehenden verschiedenen Arten kann also ein benachbartes Radikal desselben Moleküls die chemische Bindung und das Bandenspektrum eines Valenzelektrons beeinflussen. Dieser Einfluß auf die Lage und Struktur des Spektrums wird im allgemeinen um so geringer sich ergeben, je weiter das betrachtete Radikal von dem Valenzelektron entfernt ist; er wird auch für verschiedenartige Radikale, wenn sie der Reihe nach an dieselbe

Stelle des Moleküls gebracht, also einander substituiert werden, je nach dem elektrischen Kraftfeld der Radikale (elektronegative und elektropositive) und ihrer räumlichen Ausdehnung verschieden ausfallen. Diese Folgerungen der Theorie werden alle durch die Beobachtung bestätigt. Hierfür kommen vor allem die Bandenspektra der gelockerten und ungesättigten oder nur sehr wenig gesättigten Valenzelektronen in Betracht. So wird das ultraviolette Bandenspektrum der gelockerten Elektronen des Benzols durch die Einführung der Methyl-, Hydroxyl- oder Amidogruppe oder eines Halogenatoms an die Stelle eines Wasserstoffatoms nach längeren Wellen verschoben. Noch weiter geht diese Verschiebung, wenn am Benzolring zwei oder drei derartige Substitutionen vorgenommen werden. Mit der Verschiebung des Spektrums geht eine Änderung seiner Struktur Hand in Hand, es verschwimmen nämlich die 7 Banden des Benzols zu einer einzigen Bande, die wenigstens bis jetzt noch nicht in Einzelbanden aufgelöst worden ist. Weitere Beispiele für die Beeinflussung von Bandenspektren durch benachbarte Radikale wird man in dem bereits mehrfach zitierten Buche von H. Ley (S. Hirzel, Leipzig 1911) finden.

Eine Substitution kann gemäß dem Vorstehenden das charakteristische Bandenspektrum eines Moleküls wohl etwas verschieben und strukturell ändern, aber nicht in ein anderes spektrales Gebiet verlegen. Tritt dieser Fall bei einer Substitution ein, so kann man aus der Theorie und den neuerdings gemachten Erfahrungen schließen, daß die Substitution von einer wesentlichen Bindungs- oder Konstitutionsänderung begleitet ist. Dieser Fall liegt vor bei den als chemischen Indikatoren[1]) dienenden Substanzen und bei den tautomeren Verbindungen, wie im dritten Teile dieser Schrift weiter ausgeführt werden wird.

Wie ein Radikal desselben Moleküls, so kann auch ein Valenz-

1) Stieglitz, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 112, 1903. Vorländer, Chem. Ber. **36**, 1485; Lieb. Ann. **320**, 16. Die chemische Theorie der der Indikatoren hat vor allem Hantzsch (Chem. Ber. **39**, 1089; **41**, 1187) durchgebildet. Monographie über die chemischen Indikatoren: A. Thiel, Der Stand der Indikatorenfrage, Stuttgart, F. Enke, 1911.

feld von seiten eines fremden benachbarten Moleküls die Bindung eines Valenzelektrons beeinflussen, es lockern oder stärker sättigen oder in seiner Bewegungsfreiheit hindern. Indes wird die hieraus folgende Beeinflussung des Bandenspektrums des Valenzelektrons weitaus geringer sein als diejenige durch ein benachbartes Radikal desselben Moleküls. Die meisten Kraftlinien eines Valenzelektrons verlaufen nämlich im allgemeinen innerhalb des Moleküls; für die Reaktion auf benachbarte Moleküle kommen darum im Verhältnis dazu nur wenige Kraftlinien in Betracht. Durch intermolekulare Bindungen können darum die Spektra der totalen Felder gesättigter, ungesättigter und gelockerter Valenzelektronen und die intramolekularen Banden partieller Valenzfelder nur wenig verändert werden. Diese Folgerung der Theorie bestätigt sich in der Tat. Die Bandenlinien, welche jene Spektra für den Gaszustand ihrer Substanz zeigen, werden im flüssigen, kristallinischen und gelösten Zustand in der Hauptsache lediglich verbreitert und verfließen ineinander zu kontinuierlichen Streifen. Bei verschiedenen Molekülen der Substanz ist nämlich in diesen Zuständen der gekennzeichnete Einfluß der benachbarten Moleküle verschieden groß; die Beobachtung an dem endlichen Aggregat von Molekülen findet die verschieden stark verschobenen Bandenlinien gleichzeitig nebeneinander in kontinuierlichem Übergang. Neben dieser Wirkung benachbarter Moleküle auf das Bandenspektrum von Valenzelektronen mag noch eine geringe Verschiebung des Schwerpunktes der Banden in Absorption und Emission einhergehen; wegen der Lockerung der Bindung von Valenzelektronen geht diese Verschiebung im allgemeinen nach längeren Wellen; es sind natürlich auch Fälle möglich, in denen die durchschnittliche Bindung von Valenzelektronen durch den Einfluß benachbarter Moleküle verstärkt und darum der Schwerpunkt ihrer Banden etwas nach kürzeren Wellen verschoben wird.

Die Bedeutung der Beeinflussung der Spektra durch fremde Moleküle oder durch den Aggregatzustand ist in der Literatur wohl beträchtlich überschätzt worden; auch hat man sich die Deutung dieser Erscheinung wohl als zu einfach vorgestellt, so

wollte man sie in Zusammenhang allein mit der Dielektrizitätskonstante eines Mediums bringen. Von dem hier eingenommenen Standpunkt aus sieht man leicht, daß jene Beeinflussung in die statistische Dynamik der optischen Medien gehört und komplizierter Natur ist. Das Interesse an ihr kann nicht so groß sein, wie an den übrigen Problemen des Bandenspektrums.

Es seien hier nur noch einige Beispiele für den geringen Einfluß des Aggregatzustandes auf die intramolekularen Bandenspektra totaler und partieller Valenzfelder angeführt. Die Köpfe der ultravioletten Banden der gelockerten Elektronen des Benzols liegen nach W. N. Hartley[1]) für den Benzoldampf bei 2670, 2630, 2590 Å, für eine alkoholische Benzollösung bei 2682, 2657, 2614 Å. Einige ultrarote Banden des Wassermoleküls besitzen dieselbe spektrale Lage mögen Wassermoleküle im Zustand des Dampfes, der Flüssigkeit oder des Kristalls nebeneinander angeordnet sein.

Serienspektrum.

§ 25. Hypothese über die elementaren Träger der Serienspektra, Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen.

Aus der strukturellen Verschiedenheit der Serien- und der Bandenspektra wurde oben (§ 16) der Schluß gezogen, daß die elementaren Oszillatoren der zwei Klassen von Spektren verschiedener Natur seien. Die Hypothese, daß der elementare Oszillator eines Bandenspektrums das elektrische Feld zwischen einem Valenzelektron und seinen positiven Sphären sei, hat durch die immer wiederkehrende Übereinstimmung zwischen ihren Folgerungen und der Erfahrung zum mindesten viel an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Schwieriger liegen die Verhältnisse für die Ermittlung und Erforschung des elementaren Oszillators des Serienspektrums. Der erste Schritt hierzu ist die Ermittlung seines Trägers. Von dem Verfasser wurde die Hypothese[2]) aufgestellt, daß die Träger der Serien-

1) W. N. Hartley, Phil. Trans. **208**, 475, 1908.

2) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen. J. A. Barth, Leipzig 1902, S. 447. Vgl. J. Stark, Die positive und die negative Elektrizität in der

spektra positive Atomionen seien, also einzelne Atome, welche ein Valenzelektron oder mehrere verloren haben. Eine Folgerung[1]) aus dieser Hypothese war, daß die Serienlinien in den Kanalstrahlen einen Doppler-Effekt[2]) zeigen müssen. Insofern diese Folgerung durch die Erfahrung bestätigt wurde und insofern sich alle bis jetzt über die Kanalstrahlen bekannt gewordenen Tatsachen zwanglos auf Grund jener Hypothese deuten lassen, können wir die Beobachtung jenes Effektes als eine Bestätigung der Hypothese betrachten, um so mehr, als bis jetzt alle gegen jene Hypothese erhobenen Einwände[3]) sich als unhaltbar erwiesen.

Wie nunmehr wohl sicher festgestellt ist, entstehen die Kanalstrahlen dadurch, daß positv geladene Atome oder Moleküle in dem elektrischen Feld vor der Kathode des Glimmstroms nach der Kathode zu beschleunigt werden, an deren Oberfläche mit einer gewissen Geschwindigkeit eintreffen und mit dieser durch Löcher oder Kanäle in der Kathode hindurch in den Raum hinter dieser austreten. Auf dem Wege vor oder hinter der Kathode mögen einige der positiven Ionen so viele negative Valenzelektronen aus dem Gasraum heraus anlagern, daß sie elektrisch neutral werden oder sogar darüber hinaus ein negatives Elektron anlagern und dadurch zu einem negativen Ion werden auch mögen durch Stoß positive Ionen ihre Energie auf ursprünglich ruhende neutrale Teilchen übertragen. Das gleichzeitige Auftreten von positiven und neutralen Teilchen in einem Kanalstrahlenbündel wurde erst hypothetisch vermutet, später experimentell

---

Spektralanalyse. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 231, 1907. Einen Zusammenhang zwischen der Ionisation in Gasen und deren Lichtemission haben vor dem Verfasser bereits mehrere Autoren vermutet, so vor allem S. Arrhenius in folgenden Abhandlungen: Über das Leitungsvermögen der phosphoreszierenden Luft. Wied. Ann. **32**, 545, 1887, Über die Leitung der Elektrizität durch heiße Salzdämpfe. Wied. Ann. **42**, 18, 1891.

1) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen. J. A. Barth, Leipzig 1902, S. 457.

2) J. Stark, Phys. Zeitschr. **6**, 892, 1905; Ann. d. Phys. **21**, 401, 1906.

3) Vgl. hierzu J. Stark, Zur Frage nach dem Träger und dem Sitz der Emission von Serienlinien. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 405, 1911.

bestätigt. W. Wien[1]) gebührt das Verdienst, als erster das Auftreten von positiven, neutralen und negativen Teilchen in einem Kanalstrahlenbündel experimentell nachgewiesen zu haben. Er fand auch zuerst, daß in den Kanalstrahlen positive Teilchen vorkommen, für welche das Verhältnis von Ladung zur Masse einen Wert besitzt, wie er für positive Atomionen zu erwarten ist. Unabhängig von W. Wien kam J. J. Thomson[2]) später zu den gleichen Resultaten. Hierüber wurde bereits im ersten Teile dieser Schrift (A I, 63) berichtet. Seitdem dies geschehen ist, hat die elektromagnetische Analyse der Kanalstrahlen weitere große Fortschritte gemacht und ist unter Aufklärung von Widersprüchen zwischen verschiedenen Autoren zu einem jedenfalls vorläufigen Abschluß[3]) gekommen dank den Arbeiten von W. Wien, J. J. Thomson, H. v. Dechend und W. Hammer[4]), J. Koenigsberger[5]) und seiner Mitarbeiter Kilchling und Kutschewski; über die positiven Teilchen, die in den sogenannten Anodenstrahlen (Beschleunigung durch ein elektrisches Feld vor der Anode) vorkommen, haben E. Gehrcke und O. Reichenheim[6]) wertvolle Arbeiten geliefert. Sehr klare und wichtige Resultate haben vor allem die letzten Arbeiten von J. J. Thomson ergeben. Durch sie und

1) W. Wien, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 165, 1897; **17**, 10, 1898; Wied. Ann. **65**, 445, 1898; Ann. d. Phys. **5**, 421, 1901; **8**, 257, 1902; **9**, 660, 1902; **13**, 669, 1904; Münch. Ber. **38**, I, 55, 1908; **27**, 1025, 1908; Münch. Ber. 1909, 12. Abh.; **30**, 349, 1909; **33**, 871, 1910; Phys. Zeitschr. **9**, 765, 1908; **10**, 862, 1909; **11**, 377, 1910; Phil. Mag. **14**, 212, 1907.

2) J. J. Thomson, Phil. Mag. **13**, 561, 1907; **16**, 657, 1908; **18**, 821, 1910; **19**, 424, 1910; **21**, 225, 1911; Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 197, 226, 1911.

3) Ein Bericht über den älteren Stand der Kanalstrahlenforschung rührt her von P. Ewers (Jahrb. d. Rad. u. El. **3**, 291, 1907), ein Bericht über den neuesten Stand von H. v. Dechend u. W. Hammer (Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 34, 1911).

4) H. v. Dechend u. W. Hammer, Heidelberg. Ber. 1910, Nr. 21.

5) J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Heidelberg. Ber. 1910, Nr. 4 u. 13; Phys. Zeitschr. **11**, 379, 666, 848, 1910; Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 538, 1910; J. Koenigsberger u. K. Kilchling, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 995, 1910.

6) E. Gehrcke u. O. Reichenheim, Ann. d. Phys. **25**, 861, 1908; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 559, 1906; **9**, 76, 200, 373, 1907; **10**, 217, 1908.

zum Teil durch die Arbeiten der übrigen genannten Autoren haben wir folgende Tatsachen als sichergestellt zu betrachten. In der Form materieller Strahlen vermögen Atome und Radikale aufzutreten; so kommen vor positive und negative Wasserstoffatom-, positive Wasserstoffmolekülstrahlen, einwertige positive und negative Sauerstoff- und Stickstoffatomstrahlen, zweiwertige positive Strahlen dieser Elemente, ein- und zweiwertige positive Kohlenstoffatomstrahlen, einwertige positive Heliumstrahlen, ein-, zwei- und dreiwertige Quecksilberatomstrahlen.

Noch bevor die elektromagnetische Analyse der Kanalstrahlen diese Entwicklung erreicht hatte, waren über den hypothetisch

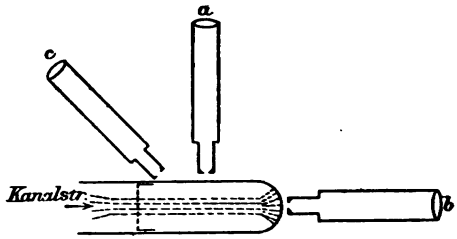


Fig. 26.

vorhergesagten Doppler-Effekt im Spektrum der Kanalstrahlen folgende Resultate erhalten worden. Stellt man die Sehrichtung, also die Kollimatorachse eines Spektralapparats, senkrecht zur Geschwindigkeitsachse der Kanalstrahlen (Stellung *a* in Fig. 26), so erscheinen die Serienlinien des in der Vakuumröhre enthaltenen Gases genau an der Stelle im Spektrum, wo sie gewöhnlich im Spektrum der positiven Säule des Glimmstroms oder Lichtbogens erhalten werden; in diesem Falle besitzen die Kanalstrahlenteilchen keine Geschwindigkeit relativ zum Beobachter. Bringt man dagegen die Kollimatorachse in die Stellung *b*, läßt man also die Kanalstrahlen auf den Beobachter zulaufen, so beobachtet man erstens an dem gewöhnlichen Ort im Spektrum

die scharfe Serienlinie (ruhende Linie), zweitens auf ihrer violetten Seite einen kontinuierlichen verbreiterten Streifen. Dieser stellt offenbar die von den bewegten Teilchen emittierte Serienlinie (bewegte Linie, bewegte Intensität) dar; es erscheint deswegen nicht eine einzige verschobene scharfe Serienlinie, sondern eine kontinuierliche Folge von Linien, weil in dem Kanalstrahlenbündel nicht eine einzige Geschwindigkeit, sondern eine kontinuierliche Reihe von Geschwindigkeiten vorkommt, ein Resultat, das auch durch die elektromagnetische Analyse der Kanalstrahlen bestätigt wird. Bemerkenswert ist, daß bei genügender Dispersion des Spektralapparats der Raum zwischen dem bewegten Streifen und der ruhenden Linie nicht kontinuierlich mit bewegter Intensität ausgefüllt erscheint, sondern daß die Emission bewegter Serienlinien erst oberhalb einer gewissen Geschwindigkeit merkbar wird; auf diese Erscheinung werden wir weiter unten zurückkommen.

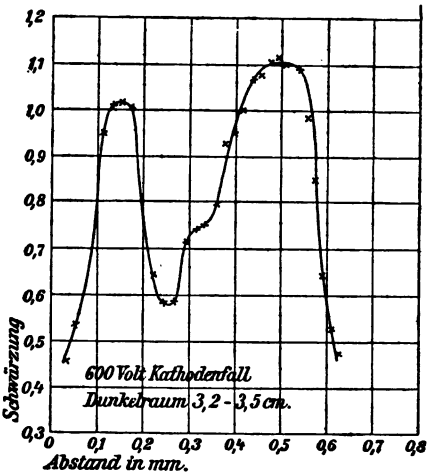


Fig. 27.

Wie zu erwarten ist und wie die Beobachtung bestätigt, erscheint der bewegte Streifen auf der roten Seite der ruhenden Serienlinien, wenn die Kollimatorachse in die Stellung *c* (Fig. 26) gebracht wird; es besitzen dann die Kanalstrahlen eine vom Beobachter fortlaufende Komponente der Geschwindigkeit.

In den Figuren 27 u. 28 (nach J. Stark u. W. Steubing) ist das Aussehen des Doppler-Effekts bei Kanalstrahlen durch Wiedergabe der Schwärzung längs einer photographischen Auf-

nahme des Kanalstrahlenspektrums dargestellt. Als Ordinate ist die Schwärzung angegeben, als Abszisse der Abstand von einer Nullmarke gemessen in einer zu den Linien senkrechten Achse. Wie man sieht, tritt zwischen der links liegenden schmalen ruhenden Linie und dem rechts liegenden bewegten Streifen ein Schwärzungsminimum auf. Die zwei Figuren wurden an der Serienlinie $H\gamma$ des Wasserstoffs bei Füllung der Röhre mit diesem Gas erhalten unter Anwendung einer Dispersion von 9,26 Ångström auf 1 mm.

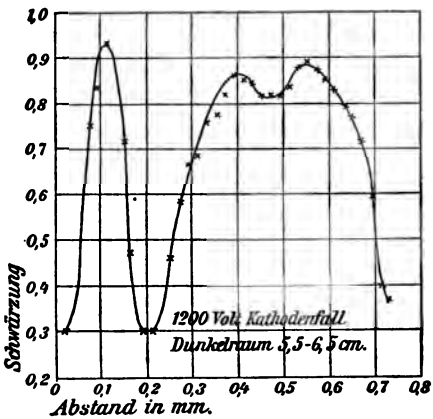


Fig. 28.

Das im Vorstehenden beschriebene Aussehen des Doppler-Effekts bei Kanalstrahlen kehrt bei den Serienlinien aller chemischen Elemente wieder, welche in sachgemäßer Weise in dieser Hinsicht untersucht werden. Der Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen bezw. Anodenstrahlen ist bis jetzt an Serienlinien folgender Elemente beobachtet worden: Wasserstoff [1]), Lithium [2]), Natrium [3]), Kalium [4]), Strontium [5]), Calcium [6]),

---

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. **6**, 892, 1905; **7**, 249, 251, 1906; **8**, 79, 1907; Ann. d. Phys. **21**, 401, 1906. G. F. Hull, Nat. **74**, 603, 1906; Astrophys. Journ. **25**, 1, 1907. B. Straßer u. M. Wien, Phys. Zeitschr. **7**, 744, 1906. F. Paschen, Phys. Zeitschr. **7**, 924, 1906; Ann. d. Phys. **23**, 247, 1907. B. Straßer, Ann. d. Phys. **31**, 890, 1910. T. Royds, Phil. Mag. **18**, 895, 1909. J. Trowbridge, Phil. Mag. **17**, 520, 1909.

2) E. Gehrcke u. O. Reichenheim, Phys. Zeitschr. **8**, 724, 1907.

3) E. Gehrcke u. O. Reichenheim, Phys. Zeitschr. **8**, 724, 1907.

4) J. Stark u. K. Siegl, Ann. d. Phys. **21**, 457, 1906.

5) O. Reichenheim, Ann. d. Phys. **33**, 747, 1910.

6) O. Reichenheim, Ann. d. Phys. **33**, 747, 1910.

Quecksilber[1]), Aluminium[2]), Kohlenstoff[3]), Stickstoff[4]), Sauerstoff[5]), Helium[6]), Neon[7]), Argon[8]). Die untersuchten Linien sind zum Teil formulierte, zum Teil nichtformulierte Serienlinien. Bandenlinien werden zwar von dem von Kanalstrahlen durchlaufenen Gasraum zur Emission gebracht, indes konnte an ihnen noch in keinem Falle (Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff) ein Doppler-Effekt beobachtet werden. Aus diesem Grunde kann man den Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen wenigstens vorderhand als ein Kriterium für Serienlinien und Bandenlinien betrachten; er fehlt bei der Klasse dieser Art von Linien, tritt dagegen bei Serienlinien auf, mögen sie formuliert sein oder nicht.

Dieser Unterschied im Verhalten der Serien- und der Bandenlinien ist nicht im Widerspruch mit unseren Hypothesen über die Träger der zwei Klassen von Linien. Da gemäß diesen die Träger der Serienspektra positive Atomionen sind, so können sie in den Kanalstrahlen[9]) beschleunigt werden und große Geschwindig-

1) J. Stark, W. Hermann u. S. Kinoshita, Ann. d. Phys. **21**, 462, 1906.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. **26**, 822, 1908.

3) S. Kinoshita, Phys. Zeitschr. **7**, 567, 1906. H. Rau, Phys. Zeitschr. **8**, 397, 1907.

4) W. Hermann, Phys. Zeitschr. **7**, 567, 1906.

5) F. Paschen, Ann. d. Phys. **23**, 262, 1907. J. Stark, Ann. d. Phys. **26**, 806, 1908.

6) H. Rau, Phys. Zeitschr. **8**, 360, 399, 1907. E. Dorn, Phys. Zeitschr. **8**, 589, 1909. H. Gerdien u. F. Holm, Ann. d. Phys. **27**, 844, 1908.

7) E. Dorn, Phys. Zeitschr. **8**, 589, 1907.

9) In Übereinstimmung mit unserer Hypothese über die Träger der bewegten Intensität in den Kanalstrahlen ist auch die Beobachtung, daß der maximale Doppler-Effekt durch ein die Kanalstrahlen verzögerndes bezw. beschleunigendes elektrisches Feld verkleinert bezw. vergrößert werden kann (B. Straßer, Ann. d. Phys. **31**, 890, 1910), ferner die Beobachtung, daß ein verzögerndes elektrisches Feld die bewegte Intensität beträchtlich verkleinert (J. Stark, Phys. Zeitschr. **11**, 171, 1910), endlich die Beobachtung, daß die bewegte Intensität in dem von einem magnetischen Feld abgelenkten Bündel zu beobachten ist, während sie in dem unabgelenkten Bündel geschwächt erscheint (H. Rau, Phys. Zeitschr. **7**, 421, 1906. H. Baerwald, Ann. d. Phys. **34**, 883, 1911).

keiten annehmen. Die Träger der Bandenspektra sind in den meisten Fällen neutrale Atome oder Moleküle und können als solche nicht vom elektrischen Feld primär in das Kanalstrahlenbündel geliefert werden; entstehen sie sekundär aus den Strahlen positiver Atomionen in der oben angegebenen Weise, so können sie gleichwohl nicht im neutralen Zustande — das gleiche gilt für die Strahlen negativer Atomionen — zur bewegten Emission in dem Bandenspektrum eines Valenzelektrons gelangen. Denn wie weiter unten dargelegt wird, kommt die Lichtemission der Kanalstrahlen durch Zusammenstöße mit anderen Teilchen zustande; ein solcher Zusammenstoß, bei dem ein Valenzelektron eines neutralen Strahls in Mitleidenschaft gezogen wird, mag nun in vielen Fällen so intensiv sein, daß durch den Stoß das Valenzelektron von seinem Atom abgetrennt wird und ein positiver Strahl entsteht, der dann infolge des Zusammenstoßes bewegte Serienlinien emittiert. Immerhin ist es nicht ausgeschlossen, daß einmal auch an Bandenlinien der Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen beobachtet wird; es ist nämlich denkbar, daß eine ausreichend große Zahl von positiven Atomionen auf ihrem Wege negative Valenzelektronen unter Emission von deren Bandenlinien anlagert, oder daß eine genügende Zahl neutraler Strahlen durch Zusammenstöße so wenig in ihren Valenzelektronen erschüttert wird, daß diese nur partiell, nicht total abgetrennt werden.

Da in einem Kanalstrahlenbündel neben den positiven Strahlen im allgemeinen auch noch unablenkbare, also elektrisch neutrale Strahlenteilchen vorkommen, so könnte man allerdings geneigt sein, an die Stelle unserer Hypothese die andere zu setzen, daß die neutralen Teilchen die Träger der Serienlinien seien. Dies haben in der Tat verschiedene Autoren getan. Wenn nun zwar diese Hypothese in mehreren Fällen auch nicht auszuschließen ist, so wird sie doch durch die Auffindung solcher Fälle widerlegt, in denen in einem Kanalstrahlenbündel keine neutralen unablenkbaren Strahlen, sondern nur Strahlen positiver Atomionen vorkommen, in denen aber gleichwohl der Doppler-Effekt an den emittierten Serienlinien beobachtet wird. Ein solcher Fall ist in der Tat von

O. Reichenheim[1]) bei den Anodenstrahlen von Strontium und Calcium festgestellt worden. Er läßt nur die Hypothese zu, daß die positiven Atomionen die Träger der Serienspektra seien, und gemäß der Analogie der chemischen Elemente ist hieraus zu schließen, daß diese Hypothese auch für die übrigen Elemente zutreffend ist.

Nach dieser relativen Charakteristik der Banden- und der Serienspektra hinsichtlich des Doppler-Effekts bei Kanalstrahlen kehren wir zur weiteren Beschreibung der an Serienlinien angestellten Beobachtungen zurück.

Der Abstand des äußeren Randes des bewegten Streifens von der benachbarten Kante der ruhenden Linie, gemessen in Ångström-Einheiten, sei $\triangle\lambda$, die Wellenlänge der ruhenden Linie in der gleichen Maßeinheit sei λ, c die Lichtgeschwindigkeit; es ist dann gemäß dem Dopplerschen Prinzip die maximale Geschwindigkeit des Teilchens, welches die um $\triangle\lambda$ verschobene Serienlinie emittiert, gleich $v_m = c\frac{\triangle\lambda}{\lambda}$.

Werden die maximalen Geschwindigkeiten v_m im Doppler-Effekt der Linien einer Serie miteinander verglichen, so ergeben sie sich bei ungefähr gleicher photographischer Intensität der bewegten Streifen als gleich groß. Hieraus ist zu schließen, daß alle Linien einer Serie denselben Träger haben, ein Schluß, den wir bereits oben (§ 13) aus der strukturellen Zusammengehörigkeit der Linien gezogen haben.

Weiter hat die Untersuchung des Doppler-Effekts im Spektrum des Quecksilbers ergeben, daß die Träger der Glieder der diffusen wie der scharfen Nebenserie von Tripletts dieselbe maximale Geschwindigkeit im Doppler-Effekt aufweisen. Hieraus ist zu folgern, daß nicht bloß sämtliche Glieder und Komponenten einer und derselben Serie, sondern auch die diffuse und die scharfe Nebenserie Rydbergs selber den gleichen Träger haben. Da der Doppler-Effekt auch

1) O. Reichenheim, Ann. d. Phys. **33**, 748, 1910.

an Linien der scharfen Hauptserie beobachtet worden ist, so ist es wahrscheinlich, daß auch diese denselben Träger wie die übrigen mit ihr gekoppelten Serien haben.

Besonderes Interesse mußte die Untersuchung des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen für solche Serienspektra bieten, in welchen neben formulierten Rydbergschen Serien nichtformulierte Serienlinien von ungefähr gleich großer Intensität vorkommen. Es ist in dieser Hinsicht das Sauerstoff-[1]) und das Quecksilberspektrum[2]) untersucht worden. Es ergaben sich folgende Resultate. Während für alle Linien einer und derselben Serie und auch noch mit Annäherung für die Linien der Serien desselben Systems das Verhältnis von bewegter zu ruhender Intensität derselben Linie ungefähr gleich groß ist, unterscheidet sich dieses Verhältnis für Rydbergsche Linien von demjenigen für nichtformulierte Serienlinien desselben Spektrums. So ist das Verhältnis für die formulierten Serienlinien des Sauerstoffs viel kleiner als für die nichtformulierten oder die sogenannten Funkenlinien dieses Elements. Gleichzeitig ergeben sich die maximalen Geschwindigkeiten in den Doppler-Effekten der beiden Linienarten verschieden groß. Dieser Vergleich ließ sich vor allem im Quecksilberspektrum ausführen. Er ergab für die Quadrate der maximalen Geschwindigkeiten erstens der Linie λ 2536, zweitens der Rydbergschen Serienlinien, drittens der Linien 4347 und 4078 angenähert die Reihe 1:2:3.

Die vorstehenden Unterschiede in den Doppler-Effekten bei Kanalstrahlen lassen sich nicht einfach auf Grund der Hypothese deuten, daß die Träger der Linien mit Doppler-Effekt die neutralen Atome seien. Dagegen erklären sie sich ungezwungen aus unserer Hypothese über die Träger der Serienspektra. Gemäß dieser Hypothese vermag ein Atom durch Verlust von einem oder mehreren Valenzelektronen ein- oder mehrwertige Atomionen zu

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. **23**, 262, 1907. J. Stark, Ann. d. Phys. **26**, 809, 1908.

2) J. Stark, W. Hermann u. S. Kinoshita, Ann. d. Phys. **21**, 462, 1906.

bilden, also Atome, welche ein positives Ladungsquantum oder zwei oder drei besitzen. Durchlaufen dann diese positiven Atomionen dieselbe Spannungsdifferenz (Kathodenfall) frei, so gewinnen sie Geschwindigkeiten, deren Quadrate sich wie 1:2:3 verhalten. Nehmen wir die vorstehende Erklärung an, so läßt sich z. B. für Quecksilber folgern, daß in seinen Kanalstrahlen ein-, zwei- und dreiwertige Atomionen vorkommen. In der Tat ist diese Folgerung mehrere Jahre gezogen worden, bevor J. J. Thomson durch die elektromagnetische Analyse nachwies, daß jene Folgerung zutrifft. Und es ist wahrscheinlich auch ein Zusammenhang zwischen folgenden beiderseitigen Resultaten vorhanden. Die bewegte Intensität der Linie λ 2536 ist größer als diejenige der Linien der Triplettserien, diese wieder beträchtlich größer als diejenige der Linien λ 4347 und λ 4078; auf der anderen Seite ist nach Thomson die Zahl der einwertigen positiven Quecksilberionen größer als die der zweiwertigen und diese viel größer als diejenige der dreiwertigen.

Außer den vorstehenden Untersuchungen über den Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen wurden noch andere Erscheinungen zur Beantwortung der Frage nach dem Träger der Serienlinien herangezogen. Es seien folgende hierher gehörige Abhandlungen erwähnt:

A. Garbasso, Quelques expériences sur la décharge électrique dans les gaz. Arch. sc. phys. et nat. **11**, 282, 329, 1891.

J. P. Irving, On the electrical character of the source of light radiation. Phys. Rev. **29**, 243, 1909.

R. Ladenburg, Über Absorption und Magnetorotation in leuchtendem Wasserstoff. Phys. Zeitschr. **10**, 497, 787, 1909.

Ph. Lenard, Über die Elektrizitätsleitung in Flammen. Ann. d. Phys. **9**, 642, 1902.

Über den elektrischen Bogen und die Spektren der Metalle. Ebenda **11**, 636, 1903.

Über die Lichtemission der Alkalimetalldämpfe und Salze und über die Zentren dieser Emission. Ebenda **17**, 197, 1905.

W. Matthies, Über Ionisation und Lumineszenz in der Aureole der Quecksilberdampflampe. Phys. Zeitschr. **11**, 956, 1910.

A. Pflüger, Über Absorption in lumineszierenden Gasen. Ann. d. Phys. **24**, 515, 1907.

E. Riecke u. J. Stark, Wanderung von Metallionen im Glimmstrom in freier Luft. Demonstrationsversuche. Phys. Zeitschr. **5**, 537, 1904.

J. Stark, Über die Entstehung der elektrischen Gasspektra. Ann. d. Phys. **14**, 506, 1904.

Versuche über die Entstehung des Banden- und Linienspektrums. Gött. Nachr. 1904, Heft 3.

§ 26. Hypothese über den elementaren Oszillator des Serienspektrums.

Über den elementaren Oszillator eines Serienspektrums wurde vom Verfasser folgende Hypothese [1]) aufgestellt. Da das Serienspektrum dann erscheint, wenn ein Atom ein Valenzelektron verloren hat, so ist der Sitz seiner Emission und Absorption wahrscheinlich derjenige Atomteil, von welchem das negative Valenzelektron abgetrennt wurde, in welchem infolgedessen ein nichtneutralisiertes positives Ladungsquantum sitzt. Unter Heranziehung der Archionenhypothese (A I, 67) läßt sich die vorstehende Annahme dahin spezialisieren, daß der elementare Oszillator eines Serienspektrums dasjenige Archion oder diejenigen Archionen sind, von welchen das sie neutralisierende Valenzelektron weggenommen ist. Daraus, daß das neutrale Atom, z. B. von Quecksilberdampf oder Helium, die Serienfrequenzen des Elements nicht aufweist, wohl aber das ionisierte Atom, ist zu folgern, daß der elementare Oszillator des Serienspektrums, das Archion, durch die Abtrennung des zugeordneten Valenzelektrons eine Veränderung erfährt, welche eine Verschiebung seiner Frequenzen zur Folge hat. Und zwar ist zu vermuten, daß die Frequenzen des Archions durch die Ionisierung verkleinert werden, daß also sein Serienspektrum von kürzeren nach längeren Wellen verschoben wird.

1) J. Stark, Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 231, 1911.

Ein neutrales Atom würde gemäß dieser Vorstellung auch Serienspektra, diejenigen seiner neutralisierten Archionen besitzen, indes dürften diese jedenfalls für die meisten Elemente im schwer zugänglichen Ultraviolett liegen. Immerhin wäre es möglich, daß es Elemente gibt, bei welchen infolge ihrer besonderen Struktur die Serienspektra der neutralen Atome in das sichtbare Spektrum hereinreichen. Derartige Elemente müßten dann im ionisierten Zustande, so in der positiven Säule des Lichtbogens, noch andere Serienspektra aufweisen, diejenigen ihrer positiven Atomionen. In der Tat gibt es nun derartige Elemente, nämlich die seltenen Erden, wie Cer, Didym und Lanthan. Sie besitzen auch in der Verbindung mit anderen Elementen charakteristische Linienspektra und außerdem im Lichtbogen davon verschiedene Serienspektra. Die Lage von jenen ändert sich wenig mit der Art der chemischen Bindung und, wie begreiflich ist, noch weniger mit dem Aggregatzustand. Sie haben mit den gewöhnlichen Serienspektren das Kriterium gemeinsam, daß sie den Zeeman-Effekt zeigen. Ob freilich die vorstehende Vermutung über das Verhältnis der zwei Arten von Spektren der seltenen Erden zutreffend ist, müssen erst weitere Erfahrungen erweisen.

Nach der Beziehung zwischen den Spektrum eines Archions im ionisierten und neutralisierten Zustande ist das Verhältnis der Serienspektra verschiedenwertiger Atomionen desselben Elements zu besprechen. Wie nach den Resultaten über den Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen scheint, wird das Spektrum eines Archions auch dadurch verändert, daß noch an einer anderen Stelle des Atoms ein Valenzelektron fortgenommen, also noch ein weiteres Archion desselben Atoms ionisiert wird. Daß eine derartige wechselseitige Beeinflussung der Frequenzen bei Archionen desselben Elements statthat, ist von vornherein wahrscheinlich, da die Archionen eines Atoms zweifellos intensiv magnetisch und elektrisch zu einem Individuum zusammengekoppelt sind. Genaueres über diese Art der Koppelung und ihren Einfluß auf die Schwingungen der Archionenfelder läßt sich indes bei dem heutigen Stand der Forschung nicht sagen.

Darauf, daß die Koppelung des elementaren Oszillators eines Serienspektrums mit anderen Oszillatoren desselben Atoms eine Vervielfältigung seiner Frequenzen bedingen kann, ist bereits oben (§ 13) hingewiesen worden. Es ist hier außerdem auf eine früher gemachte Andeutung (§ 21) zurückzukommen und im Anschluß an die vermutete Deformation eines Archions durch die Ionisierung auf die Möglichkeit aufmerksam zu machen, daß bei der Wiederanlagerung eines Valenzelektrons, also bei der Emission eines Bandenspektrums das zugeordnete Archion unter Schwingungen aus dem ionisierten in den neutralisierten Zustand zurückkehrt und dabei die Struktur des Bandenspektrums des Valenzelektrons mitbestimmt.

Endlich ist noch eine Folgerung aus den obigen Hypothesen zu erwähnen, zu welcher wir bereits durch die Analyse der Struktur der Serienspektra gekommen sind. Da nämlich gemäß der im ersten Teile dieses Buches (A I, 68) eingeführten Hypothese die Atome der chemischen Elemente alle aus gleichartigen Archionen und neutralisierenden Valenzelektronen aufgebaut sind, so kehrt bei allen Elementen derselbe elementare Oszillator des Serienspektrums, das Archion, wieder; nur ist er von Element zu Element infolge der speziellen Atomstruktur mit den übrigen Archionen und seinem neutralisierenden Elektron in anderer Weise gekoppelt; darum muß sein Frequenzspektrum bei allen Elementen, freilich verschoben und etwas geändert, wiederkehren. In der Tat lassen sich, wie wir sahen, die Rydbergschen Serien bei allen Elementen, bei welchen sie bis jetzt aufgefunden wurden, durch dieselben Formeln mit Hilfe einer universellen und zwei speziellen Konstanten darstellen.

§ 27. Zeeman-Effekt, Schwingungszentren der Serienlinien.

Durch ein äußeres endliches Magnetfeld an dem Orte der Emission oder Absorption einer Serienlinie wird diese in mehrere Komponenten zerlegt, die in Bezug auf die Richtung des Magnetfeldes polarisiert sind. Dieser Einfluß eines Magnetfeldes auf die

Frequenzen und Orientierung der optischen Schwingungen von Atomen wurde bereits von Faraday[1]) und Ch. Fievez[2]) experimentell gesucht, von P. G. Tait[3]) ziemlich klar theoretisch vorhergesagt, aber erst im Jahre 1896 von P. Zeeman[4]) entdeckt und in seinen wesentlichen Zügen eingehend im Anschluß an die Theorie von H. A. Lorentz untersucht. Seitdem ist die experimentelle und theoretische Literatur über die nach Zeeman benannte Erscheinung bereits gewaltig angewachsen. Es ist unmöglich, im Rahmen dieser Schrift alle einzelnen, vielfach phänomenologischen Resultate zu besprechen. Wir haben uns auf diejenigen Resultate über den Zeeman-Effekt zu beschränken, welche von Bedeutung sind für Rückschlüsse auf die Eigenschaften der elementaren Oszillatoren der optischen Eigenfrequenzen. Wer ausführliche zusammenfassende Darstellungen der Untersuchungen über den Zeeman-Effekt lesen will, sei auf zwei ausgezeichnete Monographien verwiesen; die eine verdanken wir C. Runge[5]), die andere W. Voigt[6]). Ein kürzerer zusammenfassender Bericht, speziell über den Zeeman-Effekt im Bandenspektrum liegt vor von A. Dufour[7]); einen älteren und einen neueren ebenso kurzen wie meisterhaften Bericht über die Theorie des Zeeman-Effektes hat H. A. Lorentz[8]) gegeben.

---

1) Faradays life by Dr. B. Jones, vol. II, 449, 1870.

2) Ch. Fievez, Influence du magnétisme sur les caractères des lignes spectrales. Bull. de Belg. **9**, 381, 1885; **12**, 30, 1886.

3) P. G. Tait, Laboratory notes. Edinb. Proc. **9**, 118, 1870.

4) P. Zeeman, Over den invloed eener magnetisatie op den a ard van het door een stof uitgezonden licht, Zittings Versl. Akad. Amsterdam **5** (1896), 2181, 242 [übersetzt in Phil. Mag. (5) **43**, 226, 1897. On the influence of magnetism on the nature of light emitted by a substance]; Doublets and triplets in the spectrum producet by external magnetic forces, Phil. Mag. (5) **44**, 55, 255, 1897; Measurements concerning radiation phenomena in the magnetic field, Phil. Mag. (5) **45**, 197, 1897. Weitere Untersuchungen Zeemans s. S. 171.

5) C. Runge, Schwingungen des Lichtes im magnetischen Felde, II. Bd von H. Kaysers Handb. d. Spektroskopie, S. 613–672, S. Hirzel, Leipzig 1902.

6) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, B. G. Teubner, Leipzig 1908.

7) A. Dufour, Phys. Zeitschr. **10**, 124, 1909; Le Rad. **5**, 291, 1908.

8) H. A. Lorentz; Théorie des phénomènes magnéto-optiques ré-

Eine atomdynamische Theorie des Zeeman-Effektes wurde zuerst von H. A. Lorentz[1]) entwickelt, eine mediumdynamische Theorie bis in feine Einzelheiten von W. Voigt[2]) ausgearbeitet. Wir geben hier die Grundzüge der Lorentzschen Theorie, ziehen

---

cémment découverts. Rapp. Congr. int. Paris 1900, III, 1; Theorie der magneto-optischen Phänomene. Encykl. d. math. Wiss. V 3, Heft 2, 1909.

1) H. A. Lorentz, Über den Einfluß magnetischer Kräfte auf die Emission des Lichtes. Wied. Ann. **63**, 278, 1897; Über die partielle Polarisation des Lichtes, das von einer im magnetischen Felde aufgestellten Lichtquelle ausgestrahlt wird. Versl. Amsterdam **6**, 193, 1897/98; Arch. Néerl. **2**, 1, 1898; Sur les vibrations de systèmes portant des charges électrique set placés dans un champ magnétique. Arch. Néerl. **2**, 412, 1899; Considerations concerning the influence of a magnetic field on the radiation of light. Astrophys. Journ. **9**, 37, 1899; The elementary theory of the Zeeman-effect. Reply to an objection of Poincaré. Proc. Amsterdam **2**, 52, 1899; Arch. Néerl. **7**, 299, 1902; On the theory of the Zeeman-effect in a direction inclined to the lines of force. Proc. Amsterd. **12**, 321, 1909.

2) W. Voigt, Über den Zusammenhang zwischen dem Zeemanschen und dem Faradayschen Phänomen. Gött. Nachr. 1898, S. 329; Doppelbrechung von im Magnetfeld befindlichem Natriumdampf in der Richtung normal zu den Kraftlinien. Ebenda 1898, S. 355; Zur Theorie der von den Herren Macaluso und Corbino entdeckten Erscheinungen. Ebenda 1898, S. 349; Zur Theorie der magnetooptischen Erscheinungen. Wied. Ann. **67**, 345, 1899; Weiteres zur Theorie des Zeemaneffektes. Ebenda **68**, 352, 1899; Bemerkung über die beim Zeemanschen Phänomen stattfindenden Intensitätsverhältnisse. Ebenda **69**, 290, 1899; Über eine Dissymmetrie des Zeemanschen normalen Tripletts. Ann. d. Phys. **1**, 376, 1900; Weiteres zur Theorie der magnetooptischen Wirkungen. Ebenda **1**, 389, 1900; Über das elektrische Analogon des Zeemaneffektes. Ebenda **4**, 197, 1901; Magnetische Drehung der Polarisationsebene innerhalb eines Absorptionsstreifens. Ebenda **6**, 784, 1901; Über einige neuere Beobachtungen von magnetooptischen Wirkungen. Ebenda **8**, 872, 1902; Betrachtungen über die komplizierten Formen des Zeemaneffektes. Ebenda **24**, 193, 1907; Bemerkungen zu neueren magnetooptischen Beobachtungen. Phys. Zeitschr. **9**, 120, 1908; Zur Erklärung der Dissymmetrien Zeemanscher Tripletts. Ebenda **9**, 353, 1908; Remarks on the Leyden observations of the Zeeman-effect at low temperatures. Proc. Amsterd. **11**, 360, 1908. Eine Weiterentwicklung der Theorie des Zeeman-Effektes bringt auch das bereits erwähnte Buch von Voigt, Magneto- und Elektrooptik, B. G. Teubner, Leipzig 1908.

zunächst aus gewissen Annahmen über die Schwingungszentren der optischen Eigenfrequenzen die Folgerungen und vergleichen dann diese mit den experimentell erhaltenen Resultaten.

Das Zustandekommen von optischen Eigenfrequenzen sei an die Schwingungen von elektrischen Quanten geknüpft, die Ladung des einzelnen Quantums sei e, seine Masse sei m; bei einer Verschiebung aus seiner normalen Lage im undeformierten Zustand werde es von einer „quasielastischen" Kraft nach jener zurückgetrieben, also von einer Kraft, welche proportional ist dem Abstand von der normalen Lage. Damit sind die Grundannahmen über die optischen Schwingungszentren gegeben. Folgende Festsetzungen werden durch die mathematische Technik ihrer Dynamik gegeben. Es falle nämlich die Achse des endlichen homogenen magnetischen Feldes von der Stärke $\mathfrak{H}$ mit der Z-Achse zusammen die rücktreibende Kraft im Abstand Eins sei k, der Anfangspunkt des Koordinatensystems falle mit der normalen Lage des Quantums zusammen. Besitzt dann das Quantum eine Geschwindigkeit $\frac{dy}{dt}$ in der Y-Achse, so kommt zur quasielastischen Kraft $-kx$ in der X-Achse die magnetische Kraft $e\mathfrak{H}\frac{dy}{dt}$ und ähnlich zur Kraft $-ky$ in der Y-Achse die magnetische Kraft $-e\mathfrak{H}\frac{dx}{dt}$ (A I, 42). Die Bewegungsgleichungen des quasielastisch gebundenen Quantums im Magnetfeld sind darum:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -kx + e\mathfrak{H}\frac{dy}{dt}$$

$$m\frac{d^2y}{dt^2} = -ky - e\mathfrak{H}\frac{dx}{dt}$$

$$m\frac{d^2z}{dt^2} = -kz.$$

Der Radiusvektor von der normalen Lage nach dem Quantum sei durch die komplexe Größe $r = x + iy$ dargestellt. Die Diskussion der vorstehenden Gleichungen ergibt dann folgendes. Die Kombination der zwei ersten Gleichungen liefert die Radiusvektorgleichung

$$m\frac{d^2r}{dt^2} = -fr - e\mathfrak{H}i\frac{dr}{dt}.$$

Dieser Differentialgleichung wird genügt durch

$$r = A_1 e^{z_1 it} + A_2 e^{z_2 it},$$

wo z_1 und z_2 aus folgender Gleichung erhalten werden:

$$z^2 + \frac{e\mathfrak{H}z}{m} - \frac{f}{m} = 0.$$

Es ergibt sich $z_1 = -\frac{e\mathfrak{H}}{2m} + \sqrt{\frac{f}{m} + \left(\frac{e\mathfrak{H}}{2m}\right)^2}$ und $z_2 = -\frac{e\mathfrak{H}}{2m} - \sqrt{\frac{f}{m} + \left(\frac{e\mathfrak{H}}{2m}\right)^2}$. Ist $\left(\frac{e\mathfrak{H}}{2m}\right)^2$ sehr klein gegen $\frac{f}{m}$, so ist $z_1 = \sqrt{\frac{f}{m}} - \frac{e\mathfrak{H}}{2m}$, $z_2 = -\sqrt{\frac{f}{m}} - \frac{e\mathfrak{H}}{2m}$. Die Bewegung für $z = z_1$ stellt eine rechts-, diejenige für $z = z_2$ eine linksumlaufende Bewegung des Quantums dar; die Periode der ersten ist $T_1 = \frac{2\pi}{z_1}$, die der zweiten $T_2 = \frac{2\pi}{z_2}$, die entsprechenden Schwingungszahlen sind $n_1 = \frac{1}{2\pi}\left(\sqrt{\frac{f}{m}} - \frac{e\mathfrak{H}}{2m}\right)$ und $n_2 = \frac{1}{2\pi}\left(\sqrt{\frac{f}{m}} + \frac{e\mathfrak{H}}{2m}\right)$. Das elektrische Quantum führt also um die Achse der magnetischen Feldstärke entweder eine rechtsumlaufende Bewegung von der Umlaufs- oder Schwingungszahl n_1 aus oder eine linksumlaufende Bewegung von der Schwingungszahl n_2. Außerdem kann das Quantum noch in der Achse der magnetischen Feldstärke gemäß der dritten Ausgangsgleichung eine lineare Schwingung ausführen; deren Schwingungszahl ist $n_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$. Da in dem Licht emittierenden oder absorbierenden Aggregat zahlreiche gleichartige Quanten vorkommen, so wird der Fall der rechtsumlaufenden Bewegung ebenso oft vorkommen wie derjenige der linksumlaufenden.

Für das Weitere beschränken wir uns nun auf die Betrachtung des Zeeman-Effektes in der Emission. Wir nehmen an, daß die Beschleunigung des gemäß dem Vorstehenden schwingenden Quantums von einer Emission von Licht gleicher Frequenz oder

Schwingungszahl begleitet ist. Wir können dann diese Lichtemission in zwei ausgezeichneten Richtungen betrachten, erstens in der Achse des magnetischen Feldes, zweitens in einer dazu senkrechten Achse.

Im letzteren Falle gelangen einmal Lichtschwingungen zu uns, welche von den in der magnetischen Achse linear schwingenden Quanten emittiert werden; ihre Schwingungszahl ist identisch mit derjenigen der Linie bei Abwesenheit des magnetischen Feldes, nämlich gleich $n_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$; indes sind sie nicht wie bei Abwesenheit des magnetischen Feldes unpolarisiert, sondern linear polarisiert und zwar ist ihr elektrischer Vektor parallel der Achse des magnetischen Feldes. Außerdem nehmen wir in diesem Falle noch die Lichtschwingungen der rechts und links die magnetische Feldachse umlaufenden Bewegungen wahr, indes werden in die Sehachse nur von denjenigen Beschleunigungen der Quanten Lichtschwingungen emittiert, welche senkrecht zur Sehachse erfolgen; die Frequenz dieser Lichtschwingungen stimmt überein mit derjenigen der rechts und links umlaufenden Bewegungen der Quanten. Rechts und links neben der unverschobenen, aber linear polarisierten Linie muß darum je eine Linie auftreten, eine von größerer und eine von kleinerer Schwingungszahl. Die Differenz ihrer Schwingungszahlen gegen die ungeänderte Schwingungszahl beträgt $\Delta n = \frac{e\mathfrak{H}}{2m}$. Beide Linien sind linear polarisiert, und zwar steht die Achse ihres elektrischen Vektors senkrecht zur magnetischen Feldachse, also auch senkrecht zur Achse des elektrischen Vektors der zwischen ihnen liegenden unverschobenen Linie.

Für den zweiten Fall der Lage der Sehachse, bei der Beobachtung der Lichtemission in der Achse des magnetischen

Feldes, haben wir gemäß der obigen Theorie des Zeeman-Effektes folgendes zu erwarten. Von den in der Feld- und somit in der Sehachse erfolgenden Schwingungen können keine Lichtschwingungen in diese Achse emittiert werden; wir beobachten darum am Orte der Linie ohne Magnetfeld keine Linie im Magnetfeld. Dagegen tritt je rechts und links von diesem Orte eine Linie von der Frequenz n_1 bez. n_2 auf; es sind dies die Lichtwingungen, welche von den rechts und links um die Sehachse laufenden Quanten in diese emittiert werden; entsprechend der sie erzeugenden Quantenbewegung müssen sie entgegengesetzt zirkular polarisiert sein.

Gemäß unserer Theorie wird also durch ein Magnetfeld eine ohne Magnetfeld unpolarisierte Spektrallinie von dem angenommenen Ursprung für die Beobachtung senkrecht zum Magnetfeld (transversaler Zeeman-Effekt) in ein symmetrisches Triplett von linear polarisierten Linien, für die Beobachtung in der Achse des Magnetfeldes in ein Duplett zirkular polarisierter Linien gespalten.

Die Polarisation und die Änderung der Frequenz einer Spektrallinie sind die wesentlichen Züge des besprochenen Zeeman-Effektes. Aus ihnen lassen sich folgende Rückschlüsse auf das elektrische Quantum ziehen, welches die betrachtete Spektrallinie emittiert. Ist das Vorzeichen der Ladung e des Quantums negativ, so hat die durch das Magnetfeld erzeugte in seiner Achse emittierte Spektrallinie, welche der rechts umlaufenden Bewegung des Quantums entspricht, also rechts zirkular polarisiert ist, die größere Frequenz, nämlich $n_1 = \frac{1}{2\pi}\left(\sqrt{\frac{f}{m}} + \frac{e\mathfrak{H}}{2m}\right)$, die entgegengesetzt polarisierte zweite Linie hat die kleinere Schwingungszahl $n_2 = \frac{1}{2\pi}\left(\sqrt{\frac{f}{m}} - \frac{e\mathfrak{H}}{2m}\right)$. Aus dem Vorzeichen der zirkularen Polarisation relativ zur Änderung der Frequenz

kann man also auf das Vorzeichen des elektrischen Quantums schließen. Aus der Größe der Änderung der Frequenz $\Delta n = \frac{e\mathfrak{H}}{2m}$ und der Stärke des magnetischen Feldes kann man das Verhältnis $\left(\frac{e}{m} = \frac{2\Delta n}{\mathfrak{H}}\right)$ von Ladung zur Masse des Quantums berechnen.

Nunmehr seien die vorstehenden theoretischen Folgerungen über den Zeeman-Effekt mit den Resultaten der Beobachtung verglichen. Es haben sich in der Tat in den Serienspektren verschiedener Elemente Linien finden lassen, welche den beschriebenen theoretischen oder normalen Zeeman-Effekt zeigen, welche also bei transversaler Beobachtung in ein Triplett, bei longitudinaler in ein Duplett durch das Magnetfeld aufgespalten erscheinen. Und zwar ist in dem Duplett dieser Linien die Komponente größerer Schwingungszahl rechts, die andere links zirkular polarisiert. Hieraus ist zu schließen, daß das elektrische Quantum, mit dessen Schwingung die Emission der Linie verknüpft ist, negatives Vorzeichen hat. Weiter hat sich für derartige Linien als Wert von $\frac{e}{m}$ des elektrischen Quantums der Größenordnung nach die Zahl $\frac{e}{m} = 1{,}5 \cdot 10^7$ in magnetischen Einheiten ergeben; ja es wurden Linien[1]) gefunden, für welche $\frac{e}{m} = 1{,}77 \cdot 10^7$ (magn. Einh.) ist, also genau mit der spez. Ladung des freien Elektrons in langsamen Kathodenstrahlen (A I, 59) übereinstimmt. Wir dürfen darum folgern, daß diejenigen Serienlinien, welche den vorstehenden normalen Zeeman-Effekt zeigen, negative Elektronen zu Schwingungszentren haben, welche durch quasielastische Kräfte an ihre normale Lage im chemischen Atom gebunden sind.

1) Vergl. C. Runge, Phys. Zeitschr. **8**, 232, 1907; P. Weiß und A. Cotton, Journ. de Phys. **6**, 429, 1907; F. Paschen, Phys. Zeitschr. **8**, 522, 1907.

Wird eine Spektrallinie für die Beobachtung senkrecht zur magnetischen Feldachse in ein Triplett zerlegt und berechnet sich $\frac{e}{m}$ aus dem Komponentenabstand zu $1{,}77 \cdot 10^7$ magn. Einh., so heißt ihr Zeeman-Effekt normal. F. Paschen[1]) hat das wichtige Resultat gefunden, daß die Linien der Einlinienserien den normalen Zeeman-Effekt zeigen. Bei den meisten übrigen Serienlinien, so für die Linien der Duplett- und Triplettserien, ist dagegen nicht der normale Zeeman-Effekt beobachtet worden. Vielmehr weisen sie, selbst wenn sie durch das Magnetfeld in ein Triplett zerlegt werden, einen Komponentenabstand auf, der von dem normalen etwas verschieden ist. Und in vielen Fällen wird eine Serienlinie im transversalen Effekt im allgemeinen in mehr als drei, im longitudinalen Effekt in mehr als zwei Linien zerlegt. Aber auch in diesem Falle des „anormalen" Zeeman-Effektes von Serienlinien sind bei longitudinaler Beobachtung die Komponenten größerer Schwingungszahl rechts zirkular, diejenigen kleinerer Schwingungszahl links zirkular polarisiert; ferner ergibt sich $\frac{e}{m}$, berechnet aus der Änderung der Frequenz, ebenfalls von der Ordnung $1 \cdot 10^7$. Daraus schließen wir, daß auch die Schwingungszentren der Serienlinien von anormalem Zeeman-Effekt negative Elektronen sind, welche durch quasielastische Kräfte in den Atomen gebunden sind. Zur Erklärung des Auftretens von mehr als drei Komponenten einer Serienlinie im transversalen Zeeman-Effekt nehmen wir mit H. A. Lorentz[2]) an, daß die Schwingungszentren verschiedener Frequenzen miteinander in der Weise gekoppelt sind, daß die magnetischen Änderungen der Frequenzen der Linien wechselseitig sich beeinflussen. Diese Annahme der Koppelung von elementaren Oszillatoren der Serienlinien untereinander haben

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. **30**, 753, 1909. T. Royds, Ann. d. Phys. **30**, 1024, 1909.

2) H. A Lorentz, Wied. Ann. **63**, 278, 1897; Zitt. Akad. Amsterdam 1898/99, S. 113; Phys. Zeitschr. **1**, 39, 1899. Vergl. A. Robb, Beiträge zur Theorie des Zeeman-Effektes. Ann. d. Phys. **15**, 107, 1904.

wir auch auf Grund anderer Erfahrungen, nämlich derjenigen der Serienstruktur (§ 13) und des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen (§ 25), als möglich oder wahrscheinlich bezeichnet.

Einen wichtigen Zusammenhang zwischen der Zerlegung einer Linie in ein normales Triplett und den Zerlegungen in mehr als drei Komponenten hat C. Runge [1]) aufgefunden. Ist nämlich a der Abstand der seitlichen Komponente des normalen Tripletts von der unverschobenen Linie, gemessen in der Skala der Frequenzen, so sind die Abstände der Komponenten einer anormalen Zerlegung ganze Vielfache desselben Bruchteils des normalen Abstandes a, z. B. $\frac{a}{2}, \frac{2a}{2}, \frac{3a}{2}, \frac{4a}{2}$ oder $\frac{a}{6}, \frac{2a}{6}, \frac{6a}{6}, \frac{7a}{6}, \frac{8a}{6}, \frac{9a}{6}, \frac{10a}{6}$, wobei die Nenner kleine Zahlen sind.

Wenn mit jener Annahme der Koppelung auch eine Möglichkeit gegeben ist, das Auftreten des normalen Zeeman-Effektes bei den Serienlinien zu erklären, so ist es der Theorie doch bis jetzt noch nicht gelungen, die bei den Rydbergschen Serien vorkommenden Typen des Zeeman-Effektes auf Grund einfacher Annahmen systematisch abzuleiten. Die Lösung [2]) dieser Aufgabe dürfte freilich eng mit der Antwort auf die Frage nach denjenigen Eigenschaften der elementaren Oszillatoren verknüpft sein, welche die Serienstruktur bedingen. In diesem Zusammenhang sei auch noch auf das Vorkommen von Asymmetrien bei der Zerlegung einer Linie in ein Triplett, sowie der Verschiebung der Mittellinie eines solchen magnetischen Tripletts gegen die magnetisch nicht beeinflußte Linie und endlich darauf hingewiesen, daß der Abstand einer seitlichen magnetischen Komponente von der Mittellinie nicht in allen Fällen proportional der ersten Potenz der magnetischen Fetdstärke sich ergeben hat. Diese Anomalien hat vor allem Zeeman eingehend analysiert und W. Voigt zum Gegenstand theoretischer Untersuchungen gemacht.

1) C. Runge, Phys. Zeitschr. **8**, 232, 1907.
2) Vgl. W. Ritz, Ann. d. Phys. **25**, 660, 1908.

Nach der vorstehenden allgemeinen Charakteristik des Zeeman-Effektes seien nunmehr einige Beispiele für ihn angeführt. Die Linien der Rydbergschen scharfen Hauptserie von Dupletts zeigen im transversalen Effekt die Zerlegungen, wie sie in Fig. 29 für die zwei Komponenten der *D*-Linie angegeben sind; das Zeichen *p* bez. *s* darin bedeutet, daß für die betreffende Zeeman-Komponente der elektrische Vektor parallel bez. senkrecht zur magnetischen Feldachse steht. Genau in derselben Weise wie die zwei Komponenten des Gliedes einer Hauptserie von Dupletts, nur in umgekehrter Reihenfolge, werden diejenigen der scharfen Nebenserie von Dupletts zerlegt; es entspricht also im Zeeman-Effekt die Zerlegung des

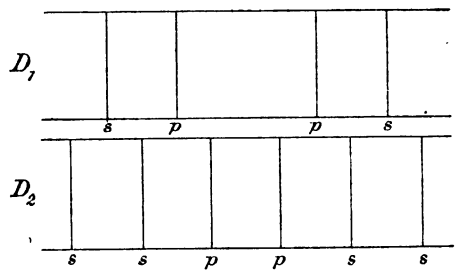


Fig. 29.

Gliedes kleinerer Frequenz in der Hauptserie dem Gliede größerer Frequenz in der scharfen Serie. Dieser Zusammenhang zwischen der scharfen Hauptserie und der scharfen Nebenerie entspricht durchaus dem von Rydberg aufgefundenen strukturellen Zusammenhang (vergl. § 10). Er unterstützt den Schluß, daß die zwei Serienarten denselben elementaren Oszillator haben.

Die Hauptlinien der diffusen Nebenserien von Dupletts werden in Tripletts zerlegt, die schwächeren Linien (Trabanten) der diffusen Nebenserie spalten sich in acht Komponenten, von denen sechs senkrecht, zwei parallel der magnetischen Feldachse schwingen.

Die Linien der scharfen Nebenserien von Tripletts werden in der aus Fig. 30 ersichtlichen Weise für die transversale Be-

obachtung magnetisch zerlegt. Noch komplizierter ist die Zerlegung der diffusen Triplettserien.

Bei nichtformulierten Serienlinien ist zum Teil der normale Zeeman-Effekt beobachtet worden, zum Teil der normale Effekt mit anderer Zerlegung als für formulierte Serienlinien.

Der Vergleich der magnetischen Zerlegungen der Linien einer und derselben Serie, ferner der Linien homologer Serien verschiedener Elemente wurde von Th. Preston[1]) und von C. Runge

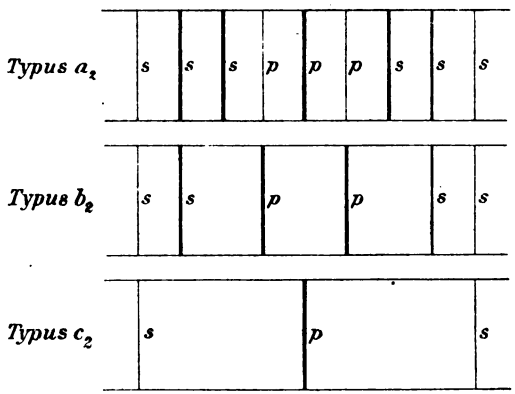


Fig. 30.

und F. Paschen[2]) ausgeführt. Wie sich ergab, werden alle Linien derselben Serie qualitativ und quantitativ in derselben Weise zerlegt, die Änderung der Frequenz Δn ist für alle Linien gleich groß. Diese Tatsache ist eine neue Stütze für die Folgerung, daß alle Frequenzen derselben Serie eines Elementes denselben elementaren Oszillator haben.

Weiter ergab sich, daß die Linien homologer Serien verschiedener Elemente in der Skala der Schwingungszahlen kongruente magnetische Zerlegungen be-

1) Th. Preston, Dublin Trans. **6**, 385, 1897; **7**, 7, 1899; Nat. **59**, 175, 224, 248, 367, 485, 1899; **61**, 11, 1899; Phil. Mag. **45**, 325, 1898; **47**, 165, 1899; Proc. Roy. Soc. **43**, 26, 1898.

2) C. Runge und F. Paschen, Abhandl. Berl. Akad. 1902, 380, 720.

sitzen[1]). Runge und Paschen konnten dieses Resultat sogar zur Auffindung von Duplettserien in den Spektren von *Mg*, *Ca*, *Sr* und *Ba* benützen und Runge und Precht[2]) entdeckten damit die homologen Linien im Spektrum von Radium. Auf das vorstehende Resultat läßt sich die Vermutung gründen, daß der elementare Oszillator der Rydbergschen Serien in allen chemischen Elementen dieselbe elektromagnetische Struktur besitzt und sich in den Atomen verschiedener Elemente in ähnlichen Zuständen befindet.

Als elementaren Oszillator der Serienlinien hat man sich in den vorausgehenden Folgerungen aus dem Zeeman-Effekt nicht etwa bloß negative Elektronen vorzustellen, sondern vielmehr das ganze elementare elektromagnetische Feld, in welchem diese durch quasielastische Kräfte für kleine Deformationen festgebunden sind. Unter diesem Gesichtspunkt sind die obigen Folgerungen in Übereinstimmung mit der früher diskutierten Hypothese, daß das positive Archion, das in allen chemischen Elementen dieselbe Struktur besitzt, der elementare Oszillator der Serienlinien ist und daß die Archionen eines Atoms und somit ihre Serienlinien untereinander elektromagnetisch gekoppelt sind. Da gemäß dem Zeeman-Effekt die Schwingungszentren der Serienlinien negative Elektronen sind, so verdanken wir ihm einen Aufschluß über das Innere des positiven Archions; wir haben nämlich in diesem negative Elektronen anzunehmen, welche durch quasielastische Kräfte an eine normale Lage gebunden sind. Ob die negativen Elektronen im Innern eines positiven Archions in kreisförmiger Bahn sich bewegen und dadurch elementare magnetische Momente in den chemischen Atomen liefern (A I 42, 68), in welchem Verhältnis sie zu der positiven Ladung des Archions stehen, das sind Fragen, deren Beantwortung wahrscheinlich weiterer Erfahrungen bedarf.

1) Nach B. E. Moore (Phys. Zeitschr. **12**, 443, 1911) soll dieses Gesetz nicht ohne Ausnahme oder nur mit Annäherung gelten. Vergl. indes F. Paschen, Ann. d. Phys. **35**, 877, 1911.

2) C. Runge u. J. Precht, Berl. Sitzungsber. 1904, S. 417.

Was die magnetische Zerlegung der oben (§ 26) charakterisierten besonderen Absorptionslinien der seltenen Erden in Kristallen betrifft, so sei auf einen zusammenfassenden Bericht von J. Becquerel[1]) über sie verwiesen.

Im Anschluß an die vorhergehenden Darlegungen sei endlich noch ein experimentelles Resultat mitgeteilt, welches das Verhalten der Bandenlinien in einem endlichen magnetischen Feld betrifft. Mit einem Auflösungsvermögen der angewandten Spektralapparate und einem magnetischen Felde, welche leicht die magnetische Zerlegung der Serienlinien liefern, konnte kein Einfluß des Magnetfeldes auf die Linien der Stickstoff-, Quecksilber- und Cyanbanden beobachtet werden. Auch die meisten Linien des Bandenspektrums des Wasserstoffs verhalten sich gegenüber einem Magnetfeld indifferent. Bei einigen Linien dieses Spektrums, ferner bei Linien der Banden, welche bei Einbringung der Halogensalze des Calciums, Strontiums und Bariums in eine Bunsenflamme erhalten werden, konnte A. Dufour[2]) allerdings eine magnetische Zerlegung beobachten, indes ergibt diese nur für einen Teil der Bandenlinien Zerlegungen von der Art der Serienlinien, für andere Banden ganz andere Polarisationsverhältnisse als für die Serienlinien. Es erscheint nämlich im longitudinalen Effekt die Komponente größerer Frequenz links zirkular polarisiert; darum könnte man zu dem Schlusse geneigt sein, daß die Schwingungszentren positive Elektronen seien. Indes ist die Polarisation der Bandenlinien keine vollständige, so daß man zur Annahme komplizierterer Verhältnisse gezwungen ist und darum ebensogut die beobachtete Erscheinung auf eine besondere Art der Koppelung negativer Elektronen zurückführen kann, um so mehr, als sich sonst bis jetzt keine Erscheinung hat finden lassen, durch welche das Auftreten

1) J. Becquerel, Untersuchungen über die magnetooptischen Erscheinungen in Kristallen. Phys. Zeitschr. **8**, 632—656, 1907.

2) A. Dufour, C. R. **14**, 118, 229, 1908. Vergl. R. W. Wood, Phys. Zeitschr. **9**, 124, 1908. Mit Hilfe einer besonderen Versuchsanordnung hat bereits früher A. Righi (C. R. **127**, 216, 1898; **128**, 45, 1899) einen geringen Einfluß eines Magnetfeldes auf Bandenspektra feststellen können.

positiver Elektronen $\left(\frac{e}{m} = +\,1{,}7 \cdot 10^7 \text{ magn. Einh.}\right)$ eindeutig nachgewiesen hätte werden können.

Jedenfalls ist das Resultat als sichergestellt zu betrachten, daß sich die Bandenlinien gegenüber einem endlichen Magnetfeld prinzipiell verschieden von den Serienlinien verhalten. Man kann darum dieses Verhalten als Kriterium zur Klassifizierung der Banden- und Serienlinien verwenden. Ferner läßt sich aus jener Verschiedenheit der Schluß ziehen, daß die elektromagnetischen Strukturen der elementaren Oszillatoren der Banden- und der Linienspektra prinzipiell voneinander verschieden sind. Nachdem wir einerseits mit Hilfe des Zeeman-Effektes festgestellt haben, daß die Schwingungszentren der Serienlinien gebundene negative Elektronen sind und nachdem wir als die elementaren Oszillatoren der Bandenspektra die elektrischen Felder zwischen negativen Valenzelektronen und positiven Sphären erklärt haben, mag jener Schluß auf den ersten Blick als widerspruchsvoll erscheinen. Indes hat man zu beachten, daß er sich auf die Struktur der Felder der elementaren Oszillatoren bezieht, nicht auf das Vorkommen von negativen Elektronen. Diese mögen in den Oszillatoren beider Arten vorkommen; indes sind ihre Bindungen in den zwei Arten voneinander verschieden. Da der Zeeman-Effekt bei den Serienlinien in der Hauptsache in Übereinstimmung mit der oben dargelegten Theorie sich ergibt, so dürfen wir die Annahme der Theorie über die Art der Bindung der schwingenden elektrischen Quanten (Elektronen) jedenfalls in erster Annäherung als richtig betrachten, nämlich die Annahme, daß die Elektronen durch quasielastische Kräfte an ihre Lage in dem elementaren Oszillator der Serienlinien gebunden sind. Umgekehrt können wir für die Valenzelektronen des Oszillators des Bandenspektrums folgern, daß die rücktreibenden Kräfte auf sie nicht proportional sind ihren Abständen von ihrer normalen Lage; die ihnen zugeordneten Linien geben nämlich keinen oder einen anderen Zeeman-Effekt, als die auf

die Annahme quasielastischer Kräfte gegründete Theorie folgern läßt. Um den prinzipiellen Unterschied in der Bindung der negativen Elektronen in den zwei Arten von Oszillatoren zu kennzeichnen, hat der Verfasser für die einen, die abtrennbaren Elektronen des Bandenspektrums den Namen Valenzelektronen, für die im Archion gebundenen den Namen Ringelektronen vorgeschlagen, da zu vermuten ist, daß die letzteren innerhalb des Archions in ringförmiger Anordnung in geschlossenen Kurven umlaufen.

Zum Schlusse dieses Abschnitts sei noch auf eine Erscheinung hingewiesen, welche in Zusammenhang mit dem Zeeman-Effekt gebracht worden ist. Es ist zuerst von Humphreys und Mohler[1]), später von einer Reihe anderer Autoren festgestellt worden, daß die Serienlinien im Lichtbogen und Funken durch eine Erhöhung des Gasdrucks im Emissionsraum verbreitert werden und gleichzeitig eine geringe Verschiebung ihrer Stelle maximaler Intensität nach längeren Wellen erfahren. Der größte Teil der bis jetzt in dieser Hinsicht untersuchten Bandenlinien zeigt diese Verschiebung bei Druckänderung nicht, und zwar sind dies Bandenlinien, welche auch durch ein endliches Magnetfeld nicht beeinflußt werden; dagegen erfahren magnetisch beeinflußbare Bandenlinien ebenfalls eine Verschiebung durch Druck. Ohne weiteres ist ersichtlich, daß jene Änderung der Frequenz (Verbreiterung und Verschiebung) durch Druckänderung eine Folge des wechselseitigen Einflusses der Linienträger ist. Insofern in einem endlichen Aggregat dieser Einfluß von Träger zu Träger verschieden groß ist, ergibt sich in der endlichen Beobachtung die Verbreiterung und Verschiebung als eine mediumdynamische oder statistische Eigenschaft des strahlenden Aggregats. Aus diesem Grunde kann in dieser Schrift auf die charakterisierte Erscheinung[2]) nicht näher eingegangen werden. Hier sei ledig-

1) W. J. Humphreys and Mohler, Astrophys. Journ. **3**, 144, 1896; **4**, 175, 1896.

2) Einen zusammenfassenden ausführlichen Bericht über die Verschiebung von Spektrallinien durch Druck hat W. J. Humphreys (Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 324, 1908) gegeben.

lich eine Vermutung über den atomdynamischen Vorgang mitgeteilt, welcher jene Erscheinung bedingt. Auf Grund des Parallelismus des Vorkommens des Druckeffektes und des Zeeman-Effektes im endlichen Magnetfeld kann man mit Humphreys vermuten, daß der Druckeffekt in einer magnetischen Beeinflussung der Frequenz eines Linienträgers von Seite des elementaren Magnetfeldes eines benachbarten Atoms seinen Grund hat. Ein Zeeman-Effekt im elementaren Magnetfeld benachbarter Atome ist als Folge des Umstandes zu erwarten, daß in den chemischen Atomen elementare magnetische Momente vorkommen (A I, 42, 68), die wahrscheinlich elementare in sich geschlossene Stromkreise (rotierende Elektronen) als Träger haben. Über die wechselseitige Einwirkung derartiger magnetischer Linienträger äußert nun Humphreys folgendes: „Bei ihrer wechselseitigen Annäherung und Entfernung würden sie aneinander induzierte Ströme hervorbringen, welche die Rotationsgeschwindigkeit der Elektronen vergrößern oder verkleinern, je nachdem der Abstand zwischen ihnen sich ändert und ihre Achsen relativ zueinander orientiert sind. Sind sie so orientiert, daß sie sich gegenseitig anziehen, so werden sie während einer Annäherung gegenseitig ihre Ströme schwächen, d. h. die Rotationsgeschwindigkeit verringern und folglich die Spektrallinien nach Rot verschieben. Die umgekehrte Wirkung — eine Verschiebung nach Violett zu — ergibt sich, wenn die Atome so orientiert sind, daß sie einander bei einer Annäherung magnetisch abstoßen. In dem ersten Fall kommen sie näher aneinander als in dem zweiten, so daß die Linie (des endlichen Aggregats) mehr nach Rot als nach Violett verschoben wird. Auf diese Weise wird sowohl die Verbreiterung als auch die Verschiebung von Spektrallinien unter Druck erklärt.“ Daß zwischen der Größe der Verschiebung durch Druck und der Größe des Zeeman-Effektes im endlichen Magnetfeld eine strenge Analogie bestehe, darf man nicht erwarten. Denn das endliche Magnetfeld stellt sich in allen Teilen eines Atoms her, in den Bereich des elementaren Magnetfeldes eines Atoms kommen dagegen hauptsächlich nur die an der Oberfläche

in günstiger Orientierung liegenden Teile eines benachbarten Atoms.

Im Nachstehenden sind als Anhang diejenigen Abhandlungen über den Zeeman-Effekt zusammengestellt, welche außer den bereits erwähnten bis jetzt erschienen sind.

H. S. Allen, The red *C* line of hydrogen and the Zeeman effect. Nat. **65**, 79, 1901.

S. Ames, F. Earhardt and M. Reese, Notes on the Zeeman-effect. Astrophys. Journ. **8**, 48, 1898.

O. v. Baeyer, Über den Zeeman-Effekt in schwachen Magnetfeldern. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 357, 1908.

O. v. Baeyer und E. Gehrcke, Über den Zeeman-Effekt in schwachen Magnetfeldern. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 423, 1908; Ann. d. Phys. **29**, 941, 1909.

H. Becquerel, Sur une interprétation applicable au phénomène de Faraday et au phénomène de Zeeman. C. R. **125**, 679, 1897; Journ. de phys. **6**, 681, 1897.

Observations relatives à la communication de Cornu. C. R. **126**, 187, 1898.

Remarques sur la polarisation rotatoire magné- tique et la dispersion anomale à l'occasion d'une expérience nouvelle d. M. M. D. Macaluso et O. M. Corbino. C. R. **127**, 647, 953, 1898.

Sur la dispersion anomale et le pouvoir rotatoire magnétique de certains vapeurs incandescentes. C. R. **127**, 899, 1898.

H. Becquerel et H. Deslandres, Contribution à l'étude du phénomène de Zeeman. C. R. **126**, 997, 1898.

Observations nouvelles sur le phénomène de Zeeman. C. R. **127**, 18, 1898.

J. Becquerel, Sur quelques phénomènes optiques et magnéto-optiques dans les cristaux aux basses températures. C. R. **148**, 158, 1909.

Sur la question de l'émission et de l'absorption de lumière incomplètement polarisée dans un champ magnétique et sur

le phénomène de Zeeman dans les spectres cannelés. C. R. **148**, 707, 1909.

Sur un type nouveau de décomposition magnétique des bandes d'absorption des cristaux. Production simultanée de systèmes polarisés circulairement en des sens opposés. C. R. **148**, 913, 1909.

Sur l'existence, dans la décomposition magnétique des bandes d'absorption d'un cristal uniaxe, de dissymmétries de positions observées parallèlement aux lignes de force, du champ et à l'axe optique du cristal. C. R. **149**, 200, 1909.

Influence d'un champ magnétique sur l'amortissement des vibrations lumineuses. C. R. **149**, 1364, 1909.

Contribution à la connaissance du phénomène de Zeeman dans les cristaux. Versl. Amsterd. 1909, p. 146.

Sur l'effet magnéto-optique de sens positif présenté par les bandes de phosphorescence du rubis et de l'émeraude et sur les relations entre l'émission et l'absorption dans un champ magnétique. C. R. **151**, 1344, 1910.

Sur les modifications magnétiques des bandes de phosphorescence et d'absorption du rubis et sur une question fondamentale de magnétooptique. C. R. **152**, 183, 1911.

H. B. van Bilderbeck-van Meurs, La décomposition magnétique des raies du spectre ultraviolet du fer. Arch. Néerl. **15**, 353, 1911.

O. Blumenthal, Die Bewegung der Ionen beim Zeemanschen Phänomen. Zeitschr. f. Math. u. Phys. **45**, 119, 1900.

O. M. Corbino, A proposito della interpretazione del fenomeno di Zeeman data dal Sign. Cornu. Rend. Linc. **7**, 241, 1898.

Sulla dipendenza tra il fenomena di Zeeman el le altre modificazioni che la luce subisce dai vapori metallici in un campo magnetico. Rend. Linc. **8**, 250, 1899.

Wechselbeziehungen bei magnetooptischen Erscheinungen. Phys. Zeitschr. **1**, 297, 1900.

O. M. Corbino, La rotazione magnetica del piano di polarizzazione nell' interno di una riga d'assorbimento. Cim. **6**, 55, 1903.

Sull' ineguale assorbimento delle vibrazioni circolari inverse per il passagio attraverso a un vapore incandescente in un campo magnetico. Cim. **6**, 58, 1903.

Das Zeeman-Phänomen und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik. Phys. Zeitschr. **9**, 344, 1908.

Die Lichtemission seitens eines glühenden Dampfes in einem Magnetfelde unter verschiedenem Azimut. Phys. Zeitschr. **9**, 669, 1908.

Sulla origine di alcune gravi anomalie recentemente osservate nello studio del fenomeno Zeeman. Linc. Rend. **19**, 425, 466, 1910.

Sulle anomalie del fenomeno Zeeman. Linc. Rend. **19**, 687, 1910.

Die Verteilung der Isodynamen zwischen den Polen eines Elektromagnets und Anomalien des Zeemanphänomens. Phys. Zeitschr. **11**, 521, 1910.

Sul fenomeno Majorana nei campi oscillatori. Linc. Rend. **19**, 743, 1910.

Über das Majoranaphänomen in oszillatorischen Feldern und die von der Brownschen Bewegung herrührende der Orientierung entgegenwirkende Kraft. Phys. Zeitschr. **11**, 756, 1910.

A. Cornu, Sur l'observation et l'interprétation cinématique des phénomènes découverts par M. le Dr. Zeeman. C. R. **125**, 555, 1897; Journ. de phys. **6**, 673, 1897.

Sur quelques résultats nouveaux relatifs au phénomène découvert par M. le Dr. Zeeman. C. R. **126**, 181, 300, 1898.

A. Cotton, Sur la polarisation de la lumière émise par une flamme au sodium placée dans un champ magnétique. C. R. **125**, 1169, 1897.

Absorption dans un champ magnétique. C. R. **127**, 953, 1898.

A. Cotton, Procédé simple pour constater le changement de période de la lumière du sodium dans un champ magnétique. C. R. **125**, 865, 1897.

Sur les expériences d'Egoroff et Géorgiewsky et l'explication de Lorentz. Eclair. él. **14**, 299, 1898.

Biréfrigence produite par le champ magnétique liée au phénomène de Zeeman. C. R. **128**, 294, 1899.

A. Dufour, Sur un cas exceptionel du phénomène de Zeeman. C. R. **146**, 118, 1908.

Modifications anomales dans le champ magnétique des spectres de bandes de divers composés. C. R. **146**, 229, 1908.

Sur quelques exemples de raies présentant le phénomène de Zeeman anormal dans le sens de lignes de force magnétique. C. R. **146**, 625, 1908.

Sur les changements magnétiques du spectre du fluorure de silicium observés parallèlement au champ. C. R. **146**, 810, 1908.

Sur le pouvoir rotatoire magnétique de la vapeur de fluorure de calcium et la vapeur d'hypoazotide au voisinage des leurs bandes d'absorption. C. R. **147**, 1471, 1908.

Normale und anormale Veränderungen gewisser Banden in den Emissionsspektren der Moleküle verschiedener Körper im gasförmigen Zustande unter dem Einfluß eines Magnetfeldes. Phys. Zeitschr. **10**, 124, 1909.

Sur les phénomènes de Zeeman normaux et anormaux dans les spectres des vapeurs. C. R. **148**, 775, 1909.

Sur un exemple de phénomène de Zeeman longitudinal positif pur dans les spectres d'émission des vapeurs. C. R. **148**, 1311, 1909.

Observation, faite parallèlement aux lignes de force, des dissymmétries de positions et d'intensités des composantes magnétiques de certaines raies d'émission; nouveau type de dissymmétrie de positions. C. R. **148**, 1594, 1909.

Dissymmétries dans le phénomène de Zeeman présenté par certaines bandes d'emission des vapeurs. C. R. **149**, 917, 1909; Journ. de phys. **9**, 277, 1910.

Sur les triplets dissymmétriques. Exemple d'une dissymmetrie de position proportionnelle au carré du champ magnétique. C. R. **150**, 614, 1910.

Nouvelles mesures du phénomène de Zeeman présenté par quelques bandes d'émission de molécules à l'état gazeux. Ann. chim. et phys. **21**, 568, 1910.

Sur la comparaison des écarts des doublets magnétiques observés parallèlement ou perpendiculairement au champ magnétique. Journ. de phys. **1**, 89, 1911.

A. S. Dunstan, M. E. Rice and C. A. Kraus, Preliminary note on the broadening of the sodium lines by intense magnetic fields. Sill. Journ. **3**, 472, 1897.

N. Egoroff et N. Géorgiewsky, Sur la polarisation partielle des radiations émises par quelques sources lumineuses sous l'influence du champ magnétique. C. R. **124**, 748, 947, 1897; **125**, 15, 1897.

G. J. Elias, On the Zeemaneffect for emission lines in a direction oblique with regard to the lines of force. Proc. Amsterd. **13**, 391, 1910.

A. Färber; Über das Zeeman-Phänomen. Ann. d. Phys. **9**, 886, 1902.

F. G. Fitzgerald, Zeeman's phenomenon. Nat. **56**, 468, 1897.

Note on the connection between the Faraday rotation of plane of polarisation and the Zeeman change of frequency of light vibrations in a magnetic field. Proc. Roy. Soc. **43**, 31, 1898.

Converse of the Zeeman effect. Nat. **59**, 222, 1899.

A. Garbasso, Sul modo di interpretare certe esperienze del Sign. Zeeman di Leida. Cim. **6**, 8, 1897.

La trajettoria caratteristica del fenomeno di Zeeman. Linc. Rend. **19**, 562, 1910.

J. Geest, Über die Doppelbrechung von Natriumdampf im magnetischen Felde. Phys. Zeitschr. **6**, 166, 1905.

E. Gehrcke und O. v. Baeyer, Über den Zeemaneffekt in schwachen Magnetfeldern. Phys. Zeitschr. **7**, 905, 1906.

L. Geiger, Über die Begleiterscheinung des inversen longitudinalen Zeeman-Effektes. Ann. d. Phys. **23**, 758, 1907; **24**, 597, 1907.

P. Gmelin, Über die unsymmetrische Zerlegung der gelben Quecksilberlinie 5790 im magnetischen Felde. Phys. Zeitschr. **9**, 212, 1908.

Der Zeeman-Effekt einiger Quecksilberlinien in schwachen Magnetfeldern. Absolut gemessen. Ann. d. Phys. **28**, 1079, 1909.

Über das Verhalten der Quecksilberlinie 5789,88 im magnetischen Felde. Phys. Zeitschr. **11**, 1193, 1910.

A. Goldhammer, Das Zeemannsche Phänomen, die magnetische Zirkularpolarisation und die magnetische Doppelbrechung. Wied. Ann. **67**, 696, 1899.

A. Gray and W. Stewart, Effect of a magnetic field on spectra of helium and mercury. Nat. **65**, 54, 1901.

A. Gray, W. Stewart, R. A. Houstoun and D. B. McQuistan, On the radiation of helium and mercury in a magnetic field. Proc. Roy. Soc. **72**, 16, 1903.

J. Guadet, Sur une méthode d'observation et d'étude du phénomène de Zeeman. Ann. chim. et phys. **20**, 283, 1910.

W. Hartmann, Das Zeeman-Phänomen im sichtbaren Spektrum von Kupfer, Eisen, Gold und Chrom. Diss. Halle 1908, 60 S.

R. Jack, Zeeman-Effekt am Wolfram und Molybdän. Ann. d. Phys. **28**, 1032, 1909.

Dissymmetrical separations in the Zeemaneffect in tungsten and molybdenum. Proc. Roy. Soc. Edinb. **29**, 75, 1908.

N. A. Kent, Notes on the Zeeman effect. Astrophys. Journ. **13**, 289, 1901; Phil. Mag. **2**, 275, 1901.

A. L. King, The Zeemaneffect for titanium. Astrophys. Journ. **30**, 1, 1909.

P. P. Koch, Bemerkung zu dem behaupteten Unterschied zwischen longitudinalem und transversalem Zeemaneffekt. Phys. Zeitschr. **11**, 612, 1910.

F. Koláček, Phänomenologisches über Dispersion und Zeeman-Effekt. Ann. d. Phys. **29**, 466, 1909.

W. König, Beobachtung des Zeemanschen Phänomens. Wied. Ann. **62**, 240, 1897.
Einfache Demonstration des Zeemanschen Phänomens. Wied. Ann. **63**, 268, 1897.

J. Larmor, On the theory of the magnetic influence on spectra, and on the radiation from moving ions. Phil. Mag. **44**, 503, 1897.
The influence of a magnetic field on radiation frequency. Proc. Roy. Soc. **60**, 514, 1897.
On the dynamics of a system of electrons or ions and on the influence of a magnetic field in optical phenomena. Trans. Cambr. Soc. **18**, 380, 1900.

M. Laue, Das Zeeman-Phänomen und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik. Phys. Zeitschr. **9**, 617, 907, 1908.

O. Lodge, The influence of a magnetic field on radiation frequency. Proc. Roy. Soc. **60**, 513, 1897; **61**, 413, 1897.

W. Lohmann, Beiträge zur Kenntnis des Zeeman-Phänomens. Zeitschr. f. wiss. Phot. **6**, 1, 41, 1908.
Beiträge zur Kenntnis des Zeeman-Phänomens. Phys. Zeitschr. **7**, 809, 1906.
Der Zeeman-Effekt der Heliumlinien. Phys. Zeitschr. **9**, 145, 1908.

H. Lunelund, Über die Struktur einiger Spektrallinien und ihren Zeeman-Effekt in schwachen Magnetfeldern. Ann. d. Phys. **34**, 505, 1911.

D. Macaluso et O. M. Corbino, Sur une nouvelle action subie par la lumière traversant certaines vapeurs métalliques dans un champ magnétique. C. R. **127**, 548, 951, 1898; Rend. Linc. **8**, 38, 116, 1899.

A. Michelson, Radiation in a magnetic field. Phil. Mag. **44**, 109, 1897; **45**, 348, 1898; Astrophys. Journ. **6**, 48, 1897; **7**, 131, 1898; Nat. **59**, 440, 1899.

W. Miller, Zeemaneffekt an Mangan und Chrom. Phys. Zeitschr. **7**, 896, 1906.
Zeeman-Effekt an Magnesium, Calcium, Strontium, Zink, Cadmium, Mangan und Chrom. Ann. d. Phys. **24**, 105, 1907.

B. E. Moore, Upon the magnetic separation of the lines of barium, yttrium, zirconium and osmium. Astrophys. Journ. **28**, 1, 1908; Ann. d. Phys. **25**, 309, 1908.

Der Zeeman-Effekt bei den Linien des Thoriumspektrums. Phys. Zeitschr. **10**, 297, 1909; Astrophys. Journ. **30**, 144, 178, 1909.

H. Nagaoka, Zeeman-effect in weak magnetic fields. Nat. **79**, 221, 1908.

Difference between longitudinal and transversal Zeeman-effect in helium lines. Nat. **81**, 188, 1909; Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. **5**, 144, 1909.

Zeeman effect of the yellow mercury line λ 5770. Nat. **83**, 273, 1910.

Longitudinal and transversal Zeeman effects in D-lines of sodium and green line of mercury. Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. **5**, 272, 1910.

A difference in the change of frequency between longitudinal and transversal Zeeman effects. Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. **5**, 278, 1910.

A new type of nonet. Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. **5**, 284, 1910.

Phénomène de Zeeman longitudinal et transversal des raies D du sodium. Arch. sc. phys. et nat. **30**, 131, 1910.

Longitudinaler und transversaler Zeemaneffekt an den Quecksilberlinien 5461 und 5769 Å.-E. Phys. Zeitschr. **11**, 789, 1910.

H. Nagaoka und S. Amano, Zeeman-Effekt in schwachen Magnetfeldern. Phys. Zeitschr. **10**, 159, 1909.

L. Natanson, On the elliptic polarization of light transmitted through an absorbing gaseous medium parallel to the lines of an extraneous magnetic field. Krak. Anz. 1908, 129.

C. Peterke, Untersuchungen über das Zeeman-Phänomen im sichtbaren Spektrum von Nickel und Palladium. Diss. Halle 1909, 27 S.

H. Poincaré, La théorie de Lorentz et le phénomène de Zeeman. Eclair. él. **19**, 5, 1899.

Th. Preston, The Zeeman effect photographed. Nat. **57**, 173, 1897.
H. M. Reese, Notes on the Zeeman-effect. Phil. Mag. **48**, 317, 1899.

J. E. Purvis, The influence of very strong electromagnetic fields on the spark spectra of gold, antimony, bismuth, lead and tin. Proc. Cambr. Soc. **13**, 82, 1905.
Experiments on the band-spectrum of nitrogen in a strong magnetic field. Proc. Cambr. Soc. **13**, 354, 1906.
The influence of a very strong magnetic field on the spark spectra of palladium, rhodium and ruthenium. Proc. Cambr. Soc. **13**, 325, 1906.
The influence of very strong electromagnetic fields on the spectra of vanadium and platinum and iridium. Trans. Cambr. Soc. **20**, 193, 1906.
The influence of a strong magnetic field on the spark spectra of titanium chromium and manganese. Proc. Cambr. Soc. **14**, 41, 1906.
Untersuchungen über die Zeeman-Phänomene. Phys. Zeitschr. **8**, 594, 1907.
The influence of a strong magnetic field on the spark spectra of lead, tin, antimony, bismuth and gold. Proc. Cambr. Soc. **14**, 217, 1908.
The radiation of various spectral lines of neon, helium and sodium in a strong magnetic field. Proc. Cambr. Soc. **15**, 45, 1908.

H. M. Reese, An investigation of the Zeeman-effect with reference to cadmium, zink, magnesium, iron, nickel, titanium, carbon, calcium, aluminium, silicon and mercury. Astrophys. Journ. **12**, 120, 1900.
Der Zeemaneffekt. Phys. Zeitschr. **2**, 369, 1901.

A. Righi, Sull' interpretazione cinematica del fenomeno di Zeeman. Rend. Linc. **7**, 295, 1898.
Sul phenomeno di Zeeman nel caso generale d'un raggio luminoso comunque inclinato sulla direzione della forza magnetiea. Mem. di Bol. **8**, 263, 1899.

Intorna alla questione della produzione di un campo magnetico, per opera di un raggio luminoso polarizzato. Cim. **10**, 115„ 1899.
Über das Zeemansche Phänomen in dem allgemeinen Falle eines beliebig gegen die Richtung der magnetischen Kraft geneigten Lichtstrahles. Phys. Zeitschr. **1**, 329, 1900.

W. Ritz, Über einige anomale Zeeman-Effekte im Spektrum von Thorium. Phys. Zeitschr. **10**, 307, 1909.

C. Runge, Über den Zeeman-Effekt in Serienlinien. Phys. Zeitschr. **3**, 441, 1902.

C. Runge u. F. Paschen, Studium des Zeeman-Effektes im Quecksilberspektrum. Phys. Zeitschr. **1**, 480, 1900.
Über die Strahlung des Quecksilbers im magnetischen Felde. Abh. Berl. Akad. 1902, 18 S.; Astroph. Journ. **15**, 236, 1902; **16**, 118, 1902.

W. F. Schulz, The effect of a magnetic field upon the absorption spectra of sodium vapor photographed with the concave grating. Astrophys. Journ. **30**, 383, 1910.

P. J. C. Shedd, An interferometer study of radiations in a magnetic field. Phys. Rev. **9**, 1, 86, 1899.

A. Stettenheimer, Eine absolute Messung des Zeeman-Phänomens. Ann. d. Phys. **24**, 384, 1907.

J. Stock, Über asymmetrische Tripletts im Wolframspektrum. Phys. Zeitschr. **10**, 694, 1909.

M. Tenani, Il fenomeno di Zeeman e il secondo principio della termodinamica. Linc. Rend. **17**, 714, 1908.
Sulla scomposizione magnetica delle linee spettrali. Linc. Rend. **18**, 295, 1909.
Sul comportamento magneto-ottico della linea 64 del magnesio. Linc. Rend. **18**, 677, 1909.
Sul comportamento magneto-ottico di alcune linee spettrali. Linc. Rend. **19**, 743, 1910.
Sulla origine di alcune grave anomalie recentemente osservate nello studio di un campo magnetico. Linc. Rend. **19**, 544, 1910.
Sulla natura delle particelle ultramicroscopiche che intervengono nel fenomeno Majorana e su un nuovo metodo di studio del campo magnetico. Linc. Rend. **19**, 178, 1910.

L. Tieri, Il fenomeno Majorana in campi magnetici prodotti da scariche oscillatorie. Linc. Rend. **19**, 377, 1910.

N. Vaccaro, Lo spettro dell'azoto nel campo magnetico. N. Cim. **11**, 222, 1906.

G. W. Walker, On asymmetry of the Zeeman effect. Phil. Mag. **3**, 247, 1902.

R. W. Wood, The magnetic rotation of sodium vapor at the D lines. Phil. Mag. **14**, 145, 1907.

Über das Vorhandensein positiver Elektronen im Natriumatom. Phys. Zeitschr. **9**, 124, 1908.

P. Zeeman, Über einen Einfluß der Magnetisierung auf die Natur des von einer Substanz emittierten Lichtes. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 128, 1896.

Measurements concerning radiation phenomena in the magnetic field. Phil. Mag. **4**, 197, 1898.

Doublets and triplets in the spectrum produced by external magnetic forces. Phil. Mag. **44**, 55, 255, 1897.

Appendice à la note: De l'influence d'un champ magnétique sur la lumière émise par un corps. Arch. Néerl. **1**, 217, 1897.

On an asymmetry in the change of the spectral lines of iron, radiating in a magnetic field. Astrophys. Journ. **9**, 47, 1898.

Beobachtungen über Asymmetrie von Spektrallinien im Magnetfeld. Proc. Amsterdam 1899, 298.

Weiteres zur unsymmetrischen Änderung des Spektrallinien in einem Magnetfelde. Arch. Nèerl. **5**, 237, 1900. Some observations on the resolving power of the Michelson echelon spectroscope. Proc. Amsterdam **4**, 247, 1901.

Observations on the magnetic rotation of the plane of polarisation in the interior of an absorption band. Proc. Amsterdam **5**, 41, 1902.

Strahlung des Lichtes im magnetischen Felde. Les Prix Nobel 1902; Naturw. Rundschau **20**, 337, 1905.

Recent progress in magneto-optics. Nat. **75**, 138, 160, 1906.

Double refraction near the components of absorption lines magnetically split into several components, according to experiments made by Mr. J. Geest. Proc. Amsterd. **7**, 435, 1907.

Magnetic resolution of spectral lines and magnetic force. Proc. Amsterd. **8**, 814, 1906; **10**, 351, 1907.

The intensities of the components of spectral lines divided by magnetism. Proc. Amsterd. **10**, 289, 1907.

Beobachtung der magnetischen Auflösung von Spektrallinien mittels der Methode von Fabry und Perot. Phys. Zeitschr. **9**, 209, 1908.

Neue Beobachtungen über asymmetrische Tripletts. Phys. Zeitschr. **9**, 340, 1908.

Change of wave-length of the middle of tripletts. Proc. Amsterd. **10**, 574, 862, 1908; Phys. Zeitschr. **9**, 217, 1909.

Spektralanalytische Untersuchung der magnetischen Felder auf der Sonne. Phys. Zeitschr. **9**, 834, 1908.

The law of shift of the central component of a triplet in a magnetic field. Proc. Amsterd. **11**, 473, 1908; Phys. Zeitschr. **10**, 220, 1909.

Recherches sur la décomposition magnétique des raies spectrales. Arch. Néerl. **13**, 260, 1908.

Der Grad der Vollkommenheit der zirkularen Polarisation magnetisch zerlegter Linien. Phys. Zeitschr. **11**, 1, 1910.

Considerations concerning light radiation under the simultaneous influence of electric and magnetic forces and some experiments thereby suggested. Proc. Amsterdam 1911, S. 2.

Le cas général de la decomposition magnétique des raies spectrales et son application en astrophysique. Journ. de Phys., Juin 1911.

P. Zeeman and J. Geest, On the double refraction in a magnetic field near the components of a quadruplet. Proc. Amsterdam **6**, 19, 1903.

Double refraction near the components of absorption lines magnetically split into several components. Proc. Amsterdam 7, 435, 1904.

P. Zeeman and B. Winawer, The magnetic separation of absorption lines in connection with, sunspot spectra. Astrophys. Journ. **32**, 329, 1910; Proc. Amsterd. **12**, 584, 1910; **13**, 35, 162, 1910; Phys. Zeitschr. **11**, 553, 657, 880, 1910.

Besondere Arten optischer Frequenzen.

§ 28. Die Zentren der Röntgen- und γ-Strahlen.

Die Röntgenstrahlen haben wir als Lichtstrahlen charakterisiert, deren Wellenlänge beträchtlich kleiner ist als $0{,}1\,\mu$. Sie kommen zur Emission, wenn schnelle Kathodenstrahlen auf materielle Atome treffen. E. Wiechert[1]) und G. G. Stokes[2]) haben über ihre Entstehung und ihre Zentren folgende Hypothese aufgestellt. Die Elektronen besitzen dank ihrer Geschwindigkeit magnetische Energie in ihrem Felde; werden sie beim Auftreffen auf Atome verzögert, so wird ein Teil ihrer Energie in Form eines elektromagnetischen Impulses ausgestrahlt. Die elementaren elektromagnetischen Felder, bei deren Beschleunigung Röntgenstrahlen emittiert werden, sind also nach dieser Hypothese diejenigen freier Elektronen. Die Periode oder Impulsdauer oder die Absorbierbarkeit (§ 17) der Röntgenstrahlen ist gemäß dieser Hypothese nicht charakteristisch für ein chemisches Atom, sondern wird bestimmt einerseits von der Größe der Geschwindigkeit eines Kathodenstrahlelektrons, andererseits von dem Zufall des Zusammenstoßes mit einem verzögernd wirkenden Kraftfeld eines Atoms. Dieser Zusammenstoß kann so sein, daß er kürzere oder längere Zeit die Geschwindigkeit des Elektrons ändert. Die von einer großen Zahl von gleich schnellen Kathodenstrahlelektronen herrührende Röntgenstrahlung, wie sie immer zur Beobachtung kommt, setzt sich darum, entsprechend dem Spiele jenes Zufalls von Elektron zu Elektron, aus einer kontinuierlichen Reihe von Röntgenstrahlfrequenzen verschiedener Absorbierbarkeit zusammen (kontinuierliche Röntgenstrahlung § 18); dies läßt die Wiechert-Stokessche Hypothese erwarten und wird auch durch die Erfahrung bestätigt. Das gleiche gilt von der Tatsache, daß die von einem Kathodenstrahlbündel zur Emission gebrachte Röntgen-

1) E. Wiechert, Abh. d. phys.-ök. Ges. Königsberg 1896; Wied. Ann. **59**, 283, 1896.

2) G. G. Stokes, Proc. Cambr. Soc. **9**, 215, 1896.

strahlung um so weniger absorbierbare Strahlen oder um so größere Frequenzen enthält, je größer die Geschwindigkeit der Strahlen ist.

Nun gibt es außer der kontinuierlichen Röntgenstrahlung noch eine linienhafte Röntgenstrahlung (§ 18). Diese ist charakteristisch für ein chemisches Element und gehört darum zu den optischen Eigenfrequenzen. Ihre Absorbierbarkeit oder ihre Frequenz ist unabhängig von der chemischen Bindung der Atome und dem Aggregatzustand eines chemischen Elements[1]). Ihr Träger ist demgemäß das chemische Atom und ihr elementares Oszillatorfeld liegt so tief in dessen Innern, daß es durch die Änderung des elektromagnetischen Kraftfeldes an der Oberfläche des Atoms nicht merklich beeinflußt werden kann. Nach den in dieser Schrift angenommenen Hypothesen befinden sich im Innern des chemischen Atoms positive Archionen und, eingebaut zwischen sie zur Neutralisierung ihrer Ladung, negative Elektronen; die letzteren sind gleichartig mit den negativen Valenzelektronen an der Oberfläche, sie sind wie diese abtrennbar, können sich aber wegen ihrer Lage im Innern des Atoms nicht an der chemischen Bindung der Atomoberfläche beteiligen; man kann sie aus diesem Grunde auch innere Valenzelektronen nennen. Es kommen also zwei Arten elementarer Oszillatorfelder für die linienhafte Röntgenstrahlung in Betracht, das positive Archion und das elektrische Feld zwischen einem inneren Valenzelektron und den es umgebenden positiven Archionen. Eine Entscheidung zwischen den zwei Möglichkeiten läßt sich auf Grund der bisherigen Erfahrungen nicht treffen.

Wie bereits dargelegt wurde, verhalten sich die γ-Strahlen radioaktiver Substanzen wie Röntgenstrahlen sehr großer Frequenz und sind wahrscheinlich homogen und zu den optischen Eigenfrequenzen zu rechnen. Über ihre Schwingungszentren lassen sich dieselben Hypothesen wie über diejenigen der Röntgenstrahlen

1) J. Cr. Chapman, Phil. Mag. **21**, 446, 1911. R. J. Beatty, Proc. Cambr. Soc. **16**, 46, 1911; Proc. Roy. Soc. **85**, 230, 1911. J. C. Chapman u. E. D. Guest, Proc. Cambr. Soc. **16**, 136, 1911.

aufstellen. Analog der Wiechert-Stokesschen Hypothese kann man annehmen, daß die Emissionszentren der γ-Strahlen die schnellen negativen Elektronen sind, welche als β-Strahlen aus einem zerfallenden radioaktiven Atom austreten und beim Übertritt aus der Bindung im Atom in den Zustand des β-Strahls eine Änderung ihrer Geschwindigkeit oder eine Beschleunigung erfahren. Diese verbreitete Ansicht ist in der Tat verträglich mit dem selektiven Charakter der γ-Strahlen. Es war nämlich von vornherein zu vermuten und ist nach dem Nachweis[1]) der ursprünglichen Homogenität der β-Strahlen wahrscheinlich geworden, daß die β-Strahlen einer Art von radioaktiven Atomen — ein und dasselbe Atom mag mehrere Gruppen homogener β-Strahlen emittieren — ebenso wie die α-Strahlen mit gleicher Geschwindigkeit und mit gleicher Orientierung ihrer Geschwindigkeit relativ zu den Achsen des zerfallenden Atoms aus diesem austreten. Unter dieser Voraussetzung werden dann alle von den einzelnen β-Strahlen gleicher Art emittierten elementaren γ-Strahlungen gleichartig und charakteristisch für die Art der zerfallenden Atome.

Immerhin ist neben der vorstehenden Hypothese, daß das bei seiner Emission beschleunigte β-Strahlelektron der elementare Oszillator einer γ-Strahlfrequenz sei, noch folgende Hypothese als möglich in Betracht zu ziehen. Es kann ein Archion oder ein inneres Valenzelektron des Restes eines α- bezw. β-Teilchen ausstoßenden Atoms, sei es infolge der allgemeinen Erschütterung und Umlagerung des Atomrestes, sei es infolge des Stoßes eines in bestimmter Orientierung zu den Atomachsen emittierten β-Strahls zur Emission von Strahlungsenergie in einer charakteristischen γ-Strahlfrequenz veranlaßt werden.

Außer bei dem radioaktiven Atomzerfall selbst können, wie J. A. Gray[2]) gezeigt hat, γ-Strahlen durch das Auftreffen von

1) O. v. Baeyer u. O. Hahn, Phys. Zeitschr. **11**, 488, 1910. O. v. Baeyer, O. Hahn u. L. Meitner, Phys. Zeitschr. **12**, 273, 1911. Vgl. O. Hahn u. L. Meitner, Phys. Zeitschr. **9**, 321, 697, 1908; **10**, 741, 948, 1909.

2) J. A. Gray, Proc. Roy. Soc. **85**, 131, 1911. Vgl. H. Starke,

β-Strahlen auf die Atome eines anderen Körpers emittiert werden analog der Erzeugung von Röntgenstrahlen durch die Bremsung von Kathodenstrahlen in einer Röntgenröhre.

§ 29. Positive Ladungen als Strahlungszentren.

Den positiven Sphären eines Atoms haben wir oben einen Anteil an dem elementaren Oszillatorfeld der Bandenlinien zugewiesen und im Innern eines positiven Archions haben wir die negativen Ringelektronen als die Schwingungszentren der Serienlinien lokalisiert. In Analogie zur Wiechert-Stokesschen Hypothese kann man noch eine andere Art der Beteiligung positiver Ladungen an dem Zustandekommen optischer Frequenzen als möglich ins Auge fassen, nämlich die Frage aufwerfen, ob nicht die positive Ladung eines Atomions, als Ganzes genommen, bei einer Beschleunigung des ganzen Atomions ähnlich wie ein verzögertes Kathodenstrahlelektron elektromagnetische Energie auszustrahlen vermag. Eine derartige Strahlung wäre zu erwarten, wenn die Teilchen eines Bündels positiver Strahlen (Kanalstrahlen, α-Strahlen) mit den Molekülen eines Gases oder eines festen Körpers zu Zusammenstößen gebracht werden. Nun werden wir sehen, daß hierbei wohl Banden- und Serienlinien zur Emission gebracht werden können, von einer gleichzeitig emittierten kontinuierlichen Folge von Frequenzen ist indes bei derartigen Vorgängen noch nichts beobachtet worden. Die Emission eines Stückes kontinuierlichen Spektrums wäre nämlich in Analogie zur Röntgenstrahlung zu erwarten. Es erhebt sich darum die Frage, ob es überhaupt eine elektromagnetische Strahlung der positiven Ladungen beschleunigter positiver Strahlen gibt oder ob sie in einem schwer zugänglichen Teil des Spektrums liegt. Das letztere ist, wie folgende Überschlagsrechnung zeigt, nicht ausgeschlossen. Wir nehmen an, daß die Beschleunigungsdauer eines positiven Strahlenteilchens beim Zusammenstoß mit

Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 267, 1908. C. Davison, Phys. Rev. **28**, 469, 1909.

einem Molekül von der Ordnung der Zeitdauer ist, welche das Teilchen braucht, um mit halber Geschwindigkeit den Durchmesser eines Moleküls zu durchlaufen. Dessen Größenordnung setzen wir gleich 10^{-8} cm, die Geschwindigkeit liegt für die Kanalstrahlen zwischen 10^6 und 10^8 cm sec^{-1}. Daraus folgt eine Beschleunigungsperiode von 10^{-14} bis 10^{-16} sec; die Periode des roten Lichts ist ungefähr $3{,}5 \cdot 10^{-15}$ sec. Es wäre demnach nicht ausgeschlossen, daß sich jene mögliche Strahlung bei Anwendung einer großen Menge positiver Strahlen im Ultrarot auffinden läßt. Daß man bei den α-Strahlen, deren Geschwindigkeit größer als 10^9 cm sec^{-1} ist, die gekennzeichnete Strahlung im Sichtbaren oder Ultraviolett noch nicht beobachtete, mag seinen Grund in der zumeist geringen Menge dieser Strahlen haben.

§ 30. Die elementaren Oszillatoren des kontinuierlichen Spektrums.

Kontinuierliche Streifen, die sich aus dem kontinuierlichen Spektrum in der Absorption oder Emission hervorheben, haben wir oben zu den optischen Eigenfrequenzen gerechnet und es wurde dargelegt, wie die Linien einer Bande zu kontinuierlichen Streifen zusammenfließen können. Das kontinuierliche Spektrum selber definieren wir als die kontinuierliche Folge von optischen Frequenzen ausgehend von den längsten optischen Wellen (1 mm) bis zu den kürzesten (Röntgenstrahlen). Daß die mehr oder minder ausgedehnten kontinuierlichen Streifen, die einem kontinuierlichen Spektrum übergelagert sind, für die chemische Natur von Substanzen ebenso charakteristisch sind wie die Linienspektra, hat in ausgedehnten Untersuchungen W. W. Coblentz[1]) dargetan. Indes sei hier von dem nicht charakteristischen kontinuierlichen Spektrum die Rede. Nach einer vom Verfasser aufgestellten Hypothese[2]) haben wir als seine Schwingungszentren oder elementaren Oszillatoren die freien Elektronen oder Elektronionen zu betrachten. Insofern diese auf ihrer Bahn unregelmäßig

1) W. W. Coblentz, Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 123, 1910.

2) J. Stark, Phys. Ztschr. **5**, 57, 1903; Ann. d. Phys. **14**, 507, 1904.

in verschiedenen Beschleunigungsperioden mit anderen Teilchen zusammenstoßen, liefert ein Aggregat zahlreicher freier Elektronen eine kontinuierliche Folge von Frequenzen. Die Verteilung der Intensität in der Absorption oder in der Emission im kontinuierlichen Spektrum ist demnach nicht charakteristisch für den elementaren Oszillator, sondern hängt von dem Zustande der Verteilung der Geschwindigkeiten der Elektronen ab.

Gemäß dieser Vorstellung von den elementaren Oszillatoren des kontinuierlichen Spektrums haben wir die kontinuierliche Röntgenstrahlung als ein Stück kontinuierliches Spektrum zu betrachten. Und um den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Teilen des kontinuierlichen Spektrums in diesem Sinne zum Ausdruck zu bringen, könnten wir auch den ultraroten Teil des kontinuierlichen Spektrums für eine Röntgenstrahlung sehr kleiner Frequenz erklären. Auf Grund der Annahme, daß die freien Elektronen der Metalle bei ihrer unregelmäßigen Bewegung zwischen den Metallmolekülen die ultrarote Strahlung emittieren und absorbieren, hat H. A. Lorentz[1]) eine Theorie der ultraroten Strahlung der Metalle ausgearbeitet; seine Berechnung lieferte für das Verhältnis zwischen Emission und Absorption einen Ausdruck, der mit den Beobachtungen über die Strahlung eines schwarzen Körpers übereinstimmt.

Ein kontinuierliches Spektrum wird nicht bloß bei den festen und flüssigen Metallen, sondern auch bei anderen festen und flüssigen Körpern und auch bei Gasen, wenn auch in viel geringerer Intensität, beobachtet. Es zeigt sich in Übereinstimmung mit der zugrunde gelegten Hypothese, daß es um so intensiver neben dem diskontinuierlichen Serien- und Bandenspektrum hervortritt, je größer die Zahl der freien Elektronen in der Volumeneinheit unter sonst gleichen Umständen ist. Es ist in diesem Zusammenhange die Beobachtung von J. A. Anderson[2]) bemerkenswert, daß die Lichtemission der Oxyde seltener Erden im kontinuierlichen Spektrum mit einer Zunahme der Leitfähigkeit (Zahl freier Elektronen) anwächst.

1) H. A. Lorentz, Amsterd. Proc. 1902/3, 666.
2) J. A. Anderson, Astrophys. Journ. **24**, 84, 1907.

IV. Kapitel.

Der elementare Umsatz von Lichtenergie.

Serienspektrum.

§ 31. Die Hypothesen der stetigen und der quantenhaften Emission und Absorption.

Über den Umsatz von elektromagnetischer Strahlungsenergie an elementaren Oszillatoren ist heute noch ziemlich allgemein folgende Hypothese angenommen. Wie der Energieinhalt eines endlichen Oszillators für unsere Beobachtungsmittel stetig von kleinen zu großen Werten und umgekehrt variieren kann, so soll auch die an einem elementaren Oszillator lokalisierte elektromagnetische Energie durch Absorption bezw. Emission um beliebig kleine Beträge zu- bezw. abnehmen, also auch beliebig klein werden können.

Abweichend von dieser Hypothese des stetigen Lichtumsatzes ist die von Planck[1]) aufgestellte Hypothese der quantenhaften Emission und Absorption von Lichtenergie. Gemäß dem nach ihm benannten, bereits eingeführten Elementargesetz beträgt die elektromagnetische, in Strahlung umsetzbare Energie eines optischen und somit eines elementaren Oszillators ganze Vielfache des Produkts aus dem elementaren Wirkungsquantum $h = 6{,}5 \cdot 10^{-27}$ erg sec und der Frequenz n $\sec^{-1}$ des Oszillators. Ändert sich also dessen Energie durch Emission oder Absorption, so besitzt die Änderung

1) M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. J. A. Barth, Leipzig 1906, S. 153.

nicht einen beliebig kleinen Wert, sondern ist ein Vielfaches von hn.

Es ist begreiflich, daß diese Plancksche Hypothese mit großer Zurückhaltung aufgenommen wurde und vielfach auch heute noch als indiskutabel von vornherein abgelehnt wird. Es findet sich nämlich einerseits unter den endlichen elastischen und elektromagnetischen Oszillatoren kein einziger Analogiefall zum Planckschen, quantenhaft die Energie umsetzenden Oszillator, andererseits liebt das menschliche Gehirn das Begreifen durch die Analogie. Indes müssen wir uns in der Tat darauf gefaßt machen, daß der elementare elektromagnetische Oszillator prinzipiell anderen energetischen Gesetzen folgt als der endliche Oszillator. Die Struktur der Serien- und Bandenspektra, das Fehlen der Analogie zu dem Frequenzspektrum endlicher Oszillatoren mußte uns bereits die Vermutung nahe legen, daß die Dynamik des elementaren Oszillators prinzipiell von derjenigen des endlichen Oszillators verschieden sei; und aus einer solchen Verschiedenheit würde auch ein verschiedenes Gesetz des Energieumsatzes zu erwarten sein. Aber trotz dieser Erwägungen könnte das Plancksche Elementargesetz keine ernste Beachtung beanspruchen, wenn die Folgerungen aus ihm nicht in auffallend guter Übereinstimmung mit einer Reihe von merkwürdigen Erfahrungen stände, deren Deutung der Hypothese des stetigen Lichtumsatzes die größten Schwierigkeiten macht. Und wir müssen dem Planckschen Elementargesetz Dank wissen, daß es uns für die Ordnung bekannter und die Auffindung neuer Tatsachen so wertvolle Dienste leistet. Aus diesem Grunde ist es in dieser Schrift als systematisches und heuristisches Prinzip angenommen. Damit soll nicht gesagt sein, daß es vom Verfasser als der definitive Ausdruck einer Gesetzmäßigkeit des elementaren Lichtumsatzes betrachtet wird. Es wird vielmehr nur als eine vorläufige Arbeitshypothese verwendet; in ihr steckt jedenfalls ein Kern von Wahrheit, sie ist eine erste Annäherung an die Wirklichkeit. Auf Grund der neuen Resultate der Forschungen, zu welchen sie anregt, mag sie später durch eine andere sachgemäßere Hypothese ersetzt werden. Unter diesem Gesichtspunkte der Vorläufigkeit wird hier auch die

erste, oben gekennzeichnete Plancksche Hypothese allein berücksichtigt und von einem Eingehen auf eine zweite Hypothese [1]) Plancks, welche eine Modifikation der ersten darstellt, abgesehen.

Nachdem die Plancksche Hypothese des quantenhaften Lichtumsatzes durch ihre systematischen und heuristischen Leistungen Boden gewonnen hatte, wurden verschiedene Wege zu ihrer dynamischen Begründung beschritten. Der erste Weg führte Einstein zu der weiter unten besprochenen Lichtzellenhypothese, der zweite Weg bestand darin, in einer besonderen Wirkungsweise des elementaren optischen Oszillators den Grund des quantenhaften Lichtumsatzes zu suchen. Dieser Weg wurde von A. E. Haas [2]), J. J. Thomson [3]), E. Wertheimer [4]) und A. Schidlof [5]) beschritten.

§ 32. Die Emission bewegter Intensität durch Kanalstrahlen.

Die Emission bewegter Intensität durch Kanalstrahlen bietet durch die relative Einfachheit ihrer Verhältnisse besonderes Interesse. Bei ihr bewegen sich nämlich alle Teilchen nahezu in einer Richtung und außerdem lassen sich die Emissionen für verschiedene Geschwindigkeiten durch die verschiedenen Verschiebungen im Doppler-Effekt trennen.

Bereits oben (§ 25) wurde die merkwürdige Tatsache erwähnt, daß die bewegte Intensität oder der Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen erst oberhalb eines gewissen Grenz- oder Schwellenwertes der Geschwindigkeit erscheint.

1) M. Planck, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 138, 1911; Berl. Ber. 1911, S. 723. Näheres über diese Hypothese s. S. 273.

2) A. E. Haas, Der Zusammenhang des Planckschen elementaren Wirkungsquantums mit den Grundgrößen der Elektronentheorie. Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 261, 1910.

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. **20**, 238, 1910.

4) E. Wertheimer, Die Plancksche Konstante h und der Ausdruck $h\nu$. Phys. Zeitschr. **12**, 408, 1911.

5) A. Schidlof, Zur Aufklärung der universellen elektrodynamischen Bedeutung der Planckschen Strahlungskonstanten h. Ann. d. Phys. **35**, 90, 1911.

Zur Deutung[1]) dieser Beobachtung wurde vom Verfasser das Plancksche Elementargesetz herangezogen. Ist nämlich die kinetische Energie eines Strahlenteilchens gleich $\frac{1}{2} mv^2$ und kann nur ein Bruchteil $\frac{\alpha}{2} mv^2$ hiervon bei einem Zusammenstoß des Teilchens mit einem anderen Teilchen in die Form von Lichtenergie übergeführt werden, so verlangt das Plancksche Gesetz, daß der Gleichung genügt wird $\frac{\alpha}{2} mv^2 \geq hn$ oder $\frac{\alpha}{2} mv^2 \geq h\frac{c}{\lambda}$; es kann erst oberhalb eines Schwellenwertes der Geschwindigkeit der Umsatz von kinetischer Energie in Lichtenergie einsetzen. Nach den vom Verfasser und W. Steubing[2]) angestellten Messungen ist dieser Grenzwert der Geschwindigkeit für die Emission bewegter Intensität in der blauen Linie H_β der Balmerschen Wasserstoffserie $v_I = 1{,}26 \cdot 10^7$ cmsec^{-1}, oder es muß ein positives Wasserstoffion mindestens 80 Volt frei durchlaufen, wenn es durch seinen Stoß die Linie H_β bewegt zur Emission bringen soll.

Als der Verfasser neue Beobachtungen[3]) zur Prüfung der von ihm vorgeschlagenen Erklärung der vorstehenden Erscheinungen mitteilte, machte in der Diskussion P. Debije darauf aufmerksam, daß aus der vorgeschlagenen Theorie sich noch nachstehende Folgerung über die Abhängigkeit jenes Schwellenwertes v_I von der Wellenlänge ergebe. Gemäß der Gleichung $\frac{\alpha}{2} mv_I^2 = h\frac{c}{\lambda}$ oder der Gleichung $v_I = \sqrt{\frac{2hc}{\alpha m \lambda}}$ muß v_I umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Wellenlänge innerhalb derselben Linienserie sein. In der Tat ergab das mitgeteilte Beobachtungsmaterial eine ziemlich gute Bestätigung der vorstehenden Beziehung. Sie wurde später unter anderen Versuchsbedingungen ebenfalls von T. Royds[4]) gefunden.

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. **8**, 913, 1907; **9**, 767, 1908.
2) J. Stark u. W. Steubing, Ann. d. Phys. **28**, 974, 1909.
3) J. Stark, Phys. Zeitschr. **9**, 767, 1908.
4) T. Royds, Phil. Mag. **18**, 895, 1909.

Außer der vom Verfasser vorgeschlagenen Deutung des Intensitätsminimums im Doppler-Effekt von Kanalstrahlen ist bis jetzt kein anderer Deutungsversuch bekannt geworden. Man könnte allerdings, worauf hier vom Verfasser aufmerksam gemacht sei an folgende Erklärung denken. Die positiven Atomionen in den Kanalstrahlen, die wahrscheinlichen Träger der bewegten Intensität, unterliegen infolge der Anwesenheit freier negativer Elektronen zum Teil der Wiedervereinigung mit diesen, und zwar um so leichter, je kleiner ihre Geschwindigkeit ist. Diese Wiedervereinigung ist unterhalb des oben charakterisierten Schwellenwertes v_I der Geschwindigkeit so groß, daß für kleinere Geschwindigkeiten praktisch keine positiven Atomionen vorkommen und daher auch keine bewegte Intensität emittiert werden kann. Freilich ließe eine solche Deutung die Abhängigkeit des Schwellenwertes v_I von der Wellenlänge unerklärt.

Erwähnt sei noch bezüglich des Intensitätsminimums im Doppler-Effekt von Kanalstrahlen, daß es an den Serienlinien eines Gases um so weniger deutlich hervortritt, je größer der Partialdruck ein Zusatzgases von größerem Molekulargewicht ist. Qualitative Beobachtungen hierüber haben W. Hermann und S. Kinoshita[1]) mitgeteilt, ausgedehnte quantitative Beobachtungen verdanken wir B. Straßer[2]). Wie vom Verfasser[3]) dargelegt wurde, erklärt sich diese Erscheinung aus der Zerstreuung der Kanalstrahlen; sie bewirkt, daß ein Teil der Kanalstrahlen aus der Achse des Strahlenbündels und somit aus der Sehachse heraus in eine mehr oder weniger große Neigung dazu gelenkt wird.

Eine weitere interessante Beobachtung über die bewegte Intensität im Kanalstrahlenspektrum hat F. Paschen[4]) gemacht, als er den Doppler-Effekt bei Wasserstoffkanalstrahlen mit Hilfe einer großen Dispersion (8—9 Å $\times$ mm^{-1}) untersuchte. Er fand nämlich,

1) H. Hermann u. S. Kinoshita, Phys. Zeitschr. **7**, 564, 1906.
2) B. Straßer, Ann. d. Phys. **31**, 890, 1910.
3) J. Stark, Ann. d. Phys. **21**, 423, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 195, 1911.
4) F. Paschen, Ann. d. Phys. **23**, 247, 1907.

daß der Streifen bewegter Intensität im allgemeinen aus zwei Streifen sich zusammensetzt, die entweder durch ein wenig eingesenktes Intensitätsminimum voneinander getrennt oder wie eine tiefere und eine höhere Stufe nebeneinander gelagert sind (vgl. Fig. 27 u. 28). Diese Erscheinung konnte dem Verfasser in seinen vorausgehenden Beobachtungen wegen der Kleinheit der Dispersion der ihm zur Verfügung stehenden Spektrographen nicht bemerkbar werden. Bei Wiederholung der Beobachtungen mit einer größeren Dispersion (9—14 Å $\times$ mm^{-1}) konnte er indes zusammen mit W. Steubing[1]) Paschens Resultate bestätigen und erweitern. Über das Verhältnis der zwei Streifen bei steigendem Kathodenfall und sinkendem Gasdruck ergab sich folgendes Resultat. Zwischen 390 und ungefähr 700 Volt Kathodenfall besteht die Verteilungskurve der Intensität auf die möglichen Geschwindigkeiten aus zwei Stufen, einer sehr niedrigen und einer höheren Stufe, die nach größeren Geschwindigkeiten zu in steiler Wendung auf die erste Stufe folgt. Bei steigendem Kathodenfall und sinkendem Gasdruck wächst die erste Stufe relativ zur zweiten Stufe empor und erreicht bei ungefähr 1200 Volt Kathodenfall die gleiche Höhe; die Verteilungskurve zeigt dann zwei Maxima, zwischen welchen ein wenig tiefes Minimum sich einsenkt. Bei weiter steigendem Kathodenfall und sinkendem Gasdruck erhebt sich das erste Maximum mehr und mehr über das zweite Maximum und das Minimum zwischen ihnen wird immer weniger ausgeprägt.

Auch auf die Deutung[2]) des Auftretens zweier Streifen im Doppler-Effekt von Wasserstoffkanalstrahlen wurde vom Verfasser das Plancksche Elementargesetz angewandt. Damit nämlich ein Strahlenteilchen anfangen kann, bei einem Zusammenstoß zwei Lichtquanten in der Wellenlänge λ zu emittieren, muß es gemäß der oben entwickelten Anschauung die Energie $2\frac{\alpha}{2}mv_{\mathrm{I}}^2 = 2h\frac{c}{\lambda} = \frac{\alpha}{2}mv_{\mathrm{II}}^2$ besitzen. Oder, mit anderen Worten, es tritt ein

1) J. Stark u. W. Steubing, Ann. d. Phys. **28**, 974, 1909.
2) J. Stark, Phys. Zeitschr. **8**, 913, 1907; **9**, 767, 1908.

zweiter Schwellenwert v_{II} der Geschwindigkeit im Doppler-Effekt auf; bei ihm setzt die gleichzeitige Emission zweier Lichtquanten durch dasselbe Teilchen ein. Das Verhältnis $\frac{v_I}{v_{II}}$ müßte demnach gleich $\sqrt{2}$ sein. Diese Folgerung der Theorie wurde in der Tat durch die vom Verfasser und W. Steubing angestellten Beobachtungen angenähert bestätigt.

F. Paschen suchte das Auftreten von zwei Streifen im Doppler-Effekt von Wasserstoffkanalstrahlen durch die Annahme zu erklären, daß der eine Streifen, der stärker verschoben ist, auf die Anwesenheit von Wasserstoffatomstrahlen, der andere auf diejenige von Molekülstrahlen zurückzuführen sei, die drei Wasserstoffatome umfassen. E. Gehrcke u. O. Reichenheim[1]) nehmen zur Deutung derselben Erscheinung einen Zusammenhang mit den Wasserstoffatom- und den zweiatomigen Molekülstrahlen an, indem sie die Hilfshypothese einführen, daß die Träger der zwei Streifen den Kathodenfall als positive Atome oder zweiatomige Moleküle durchliefen, im Zustande des Leuchtens indes durch irgendeinen Vorgang in gleichartige Teilchen übergeführt wurden. Gegen die Beweisführung und die neuen Beobachtungen dieser Autoren wurden indes vom Verfasser Einwände[2]) erhoben.

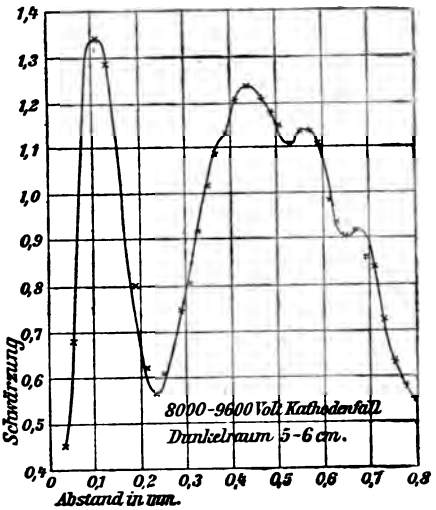


Fig. 31.

1) E. Gehrcke u. O. Reichenheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 414, 1910.

2) J. Stark, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 711, 1910; **13**, 193, 353, 1911.

Beim Übergang zu großen Werten des Kathodenfalls konnten der Verfasser und W. Steubing das Auftreten dreier Maxima oder Streifen im Doppler-Effekt von Wasserstoffkanalstrahlen beobachten; Fig. 31 gibt ein Beispiel hierfür. Diese Beobachtung wurde von B. Straßer[1]) bestätigt, sie läßt sich ebenso wie das Auftreten der zwei ersten Streifen auf Grund des Planckschen Elementargesetzes deuten.

Zum Schluß dieses Abschnitts sei noch auf die stillschweigend gemachte Annahme hingewiesen, daß die Emission bewegter Intensität durch die Kanalstrahlen an die Bedingung geknüpft ist, daß diese mit anderen Teilchen zusammenstoßen. Diese Hypothese wurde vom Verfasser[2]) der anderen Hypothese vorgezogen, daß die Emission bewegter Intensität allein eine Folge der Bewegung relativ zum Äther sei. Jene Hypothese wurde unterdes von J. Koenigsberger und J. Kutschewski[3]) und von H. v. Dechend und W. Hammer[4]) durch die Beobachtung als zutreffend erwiesen, daß die Lichtemission durch Kanalstrahlen aufhört, wenn diese in einem sehr verdünnten Gas, also unter sehr wenigen Zusammenstößen verlaufen. Besonders eingehend hat kürzlich G. S. Fulcher[5]) den Zusammenhang zwischen den Zusammenstößen von Kanalstrahlen mit anderen Teilchen und der dadurch bewirkten Lichtemission untersucht. Es mag hier darauf hingewiesen werden, daß wohl nach der Hypothese des stetigen Lichtumsatzes, nicht aber nach der Hypothese der quantenhaften Emission durch einen Zusammenstoß mehrere oder alle Frequenzen des stoßenden Teilchens zur Emission angeregt werden können. Nach dieser Hypothese würden vielmehr unter vielen Zusammenstößen im allgemeinen nur wenige die Lichtemission in einer bestimmten Frequenz hervorrufen.

1) B. Straßer, Ann. d. Phys. **31**, 890, 1910.

2) J. Stark, Phys. Zeitschr. **8**, 79, 1907.

3) J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Ber. d. Heidelberger Akad. 1910, Nr. 13; J. Koenigsberger, Phys. Zeitschr. **11**, 379, 1910.

4) H. v. Dechend u. W. Hammer, Ber. d. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. **18**, 67, 1910; Ber. d. Heidelberger Akad. 1910, Nr. 21.

5) G. S. Fulcher, Astrophys. Journ. **33**, 28, 1911.

Diese Vermutung scheint in der Tat zuzutreffen. Wie nämlich W. Wien[1]) in einer jüngst erschienenen Arbeit aus neuen und früheren[2]) Beobachtungen auf Grund des Planckschen Elementargesetzes folgert, ruft bei den Wasserstoffkanalstrahlen unter bestimmten Bedingungen von 275 Zusammenstößen nur einer eine Lichtemission in der Linie H_β hervor.

Die kinetische Energie des einzelnen Strahlenteilchens ist nach der hier angenommenen Anschauung die Quelle der von ihm emittierten Lichtenergie. Der Umsatz der Energie aus der einen in die andere Form kommt während des Zusammenstoßes mit einem anderen Teilchen zustande, indem der elementare Oszillator der Serienlinie durch die räumliche Konkurrenz mit einem Bestandteil eines anderen Moleküls eine derartige Deformation relativ zu den Atomachsen erfährt, daß er in einer Schwingung in einer seiner Perioden elektromagnetische Energie emittiert. Genauere Angaben oder Annahmen über die Atomdynamik eines derartigen, Licht emittierenden Zusammenstoßes zweier Teilchen lassen sich bei dem vorliegenden Stande der Forschung nicht machen.

Endlich sei noch die vom Verfasser und W. Steubing[3]) gemachte Beobachtung erwähnt, daß das Verhältnis der gesamten bewegten Intensität der Wasserstofflinie H_β zu derjenigen von H_α zunimmt, wenn der die Kanalstrahlen erzeugende Kathodenfall bei sinkendem Gasdruck wächst. Diese Beobachtung hängt mit der Erscheinung zusammen, daß auch für die einzelnen Geschwindigkeiten im Doppler-Effekt der Kanalstrahlen das Verhältnis der Intensitäten zweier Serienlinien (H_β/H_α) mit zunehmrnder Geschwindigkeit wächst. Es sind also die Intensitätsverteilungen im Doppler-Effekt verschiedener Wellenlängen von einander verschieden. Diese Folgerung[4]) ergibt sich allein aus der bereits erwähnten Tatsache, daß der Schwellenwert der Geschwindigkeit für den Beginn der Emission bewegter Inten-

1) W. Wien, Berl. Berl. 1911, 773.
2) W. Wien, Ann. d. Phys. **23**, 426, 1907.
3) J. Stark u. W. Steubing, Ann. d. Phys. **26**, 918, 1908.
4) Vgl. J. Stark, Ann. d. Phys. **23**, 798, 1907.

sität eine Funktion der Wellenlänge ist. Eine atomdynamische Deutung dieser Beobachtungen über die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses zweier Serienlinien wurde bis jetzt noch nicht versucht.

§ 33. Die Emission ruhender Intensität infolge des Stoßes von Kathoden- und Kanalstrahlen.

In der positiven Säule des Lichtbogens und des Glimmstromes und in der negativen Schicht des Glimmstromes verlaufen Kathodenstrahlen; jene besitzen Geschwindigkeiten ungefähr bis zu $3 \cdot 10^8$ cm sec^{-1}, in dieser kommen neben sekundären Kathodenstrahlen von dieser relativ kleinen Geschwindigkeit noch primäre Kathodenstrahlen vor, deren Geschwindigkeit größer ist als $1 \cdot 10^9$ cm sec^{-1}. Nun beobachtet man an der positiven Säule und der negativen Glimmschicht in einem Gase die Emission der Serienlinien des Gases. Nach einer vom Verfasser aufgestellten Hypothese [1]) hat diese Emission ihren Grund in dem Stoß von Kathodenstrahlen. Es gibt zwei Möglichkeiten, sich das Zustandekommen einer derartigen Emission zu denken.

Einmal können die Träger der Serienlinien, die positiven Atomionen, bereits vor dem Stoß vorhanden sein; es mag also ein Kathodenstrahl auf den Sitz der Serienlinien (Archion) im Atomion stoßen und ihn unter Verlust von kinetischer Energie so deformieren, daß er danach die übernommene Deformationsenergie in der Form von Lichtenergie auszustrahlen vermag. Oder es kann der Kathodenstrahl zunächst ein neutrales Atom beim Zusammenstoß treffen, dieses aber so, daß ein Valenzelektron abgetrennt und das Atom somit ionisiert wird; und bei diesem Ionisierungsvorgang mag der dem Valenzelektron benachbarte Teil des Atoms, das zugeordnete Archion, deformiert werden und danach die Deformationsenergie in einer ihm eigentümlichen Frequenz als Lichtenergie ausstrahlen. In beiden Fällen ist zu erwarten, daß nicht das ganze Atom bezw. Atomion als starrer Körper von dem stoßenden Kathodenstrahl kinetische Energie und

1) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen. J. A. Barth, Leipzig 1902, S. 444.

Bewegungsgröße übernimmt, daß vielmehr infolge des raschen Verlaufs des Stoßes nur der gestoßene Atomteil relativ zu dem übrigen Atom deformiert wird. Es erhält dann das gestoßene Atomion während des Stoßes und der Lichtemission entweder überhaupt keine Geschwindigkeit oder nur eine geringe, dann nämlich, wenn die von dem gestoßenen Atomteil von seiten des Kathodenstrahls übernommene Bewegungsgröße auf die viel größere Masse des ganzen Atomions verteilt wird. Es ist darum zu erwarten, daß die durch den Stoß von Kathodenstrahlen an positiven Atomionen in deren Serienlinien zur Emission gebrachte Intensität keinen Doppler-Effekt in bezug auf die Geschwindigkeitsachse der Kathodenstrahlen zeigt, also immer dieselbe Lage im Spektrum besitzt, wie man auch die Sehachse in bezug auf diese Geschwindigkeitsachse orientieren mag. Diese Folgerung wird in der Tat durch die Erfahrung bestätigt. Alle bis jetzt unternommenen Versuche[1]) zur Auffindung eines Doppler-Effekts an den Linien der positiven Säule und der negativen Glimmschicht haben einen negativen Erfolg gehabt.

Wenn auch für die Emission von ruhenden Serienlinien durch den Stoß von Kathodenstrahlen noch keine Beobachtungen vorliegen, welche das Plancksche Elementargesetz quantitativ bestätigen, so mag immerhin darauf hingewiesen werden, daß auch in diesem Falle die Erfahrung dem Gesetz wenigstens nicht widerspricht. Die kinetische Energie der Kathodenstrahlteilchen in der positiven Säule und in der negativen Glimmschicht ist nämlich so groß, daß sie die Energie eines Lichtquantums ($3 \cdot 10^{-12}$ — $1{,}8 \cdot 10^{-11}$ erg) im Sichtbaren und im zugänglichen Ultraviolett pro Teilchen zu liefern vermag. Da die Kathodenstrahlen in Wasserstoff schon bei einer Energie von etwa $3 \cdot 10^{-11}$ erg die ruhenden Serienlinien zur Emission zu bringen vermögen, so ist der Bruch-

1) A. J. Angström, Pogg. Ann. **94**, 141, 1855. v. Zahn, Wied. Ann. **8**, 675, 1879. Tait, Proc. Edinb. Soc. **10**, 430, 1880. E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. **31**, 652, 1889. J. Trowbridge, Phil. Mag. **30**, 480, 1890. A Michelson, Astrophys. Journ. **2**, 251, 1896. Battelli u. Stefanini, Cim. **10**, 333, 1899. A. Hagenbach, Ann. d. Phys. **13**, 362, 1904. G. F. Hull, Astrophys. Journ. **25**, 1, 1907.

teil ihrer Energie $\left(\frac{\beta}{2} mv^2\right)$, der durch den Stoß in Lichtenergie umgesetzt wird, beträchtlich größer, als dieser Bruchteil $\left(\frac{\alpha}{2} mv^2\right)$ für die Kanalstrahlen ist und zwar hat das Verhältnis $\frac{\beta}{\alpha}$ ungefähr den Wert 5. Der Wirkungsgrad des Stoßes der Kathodenstrahlen für den Umsatz von kinetischer in optische Energie ist also erheblich größer als derjenige der Kanalstrahlen. Der Grund dieses Unterschieds ist wohl in dem Verhältnis der Massen $\left(\frac{m_A}{m_E}\right)$ und der Geschwindigkeiten $\left(\frac{v_A}{v_E}\right)$ der zwei Strahlenarten zu suchen; $\frac{m_A}{m_E}$ ist nämlich größer als 1000, $\frac{v_A}{v_E}$ bei gleicher Energie kleiner als $\frac{1}{50}$. Darum kommt die Energie eines Kathodenstrahlteilchens beim Stoße auf einen Atomteil konzentrierter oder in ihrem ganzen Betrage zur Wirkung, von derjenigen eines Kanalstrahls in erster Linie indes nur derjenige Teil des Atoms, welcher an den gestoßenen Teil des zweiten Atoms angrenzt; dies ist jedenfalls für die großen Geschwindigkeiten zu folgern, welche die Bedingung für die Lichtemission sind. Und was die Bedeutung des Geschwindigkeitsverhältnisses der zwei Strahlenarten betrifft, so mag die kurze Dauer des Stoßes eines Kathodenstrahlteilchens infolge der größeren Geschwindigkeit die Schwingung des gestoßenen Atomteils (Archions) in einer Frequenz des sichtbaren Spektrums eher ermöglichen als die relativ längere Dauer des Stoßes eines Atoms von kleinerer Geschwindigkeit.

Entsprechen die vorstehenden Darlegungen über den optischen Wirkungsgrad des Stoßes von Kathoden- und Kanalstrahlen der Wirklichkeit, so ergibt sich für den Anteil der beiden Teilchenarten an der Temperaturstrahlung nachstehende Folgerung[1]). In einem hochtemperierten Gas kommen neben den ein- oder mehratomigen, positiven oder neutralen Molekülen freie Elektronen vor.

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. **8**, 913, 1907.

Diese sind ebenso wie jene in einer thermisch ungeordneten Bewegung begriffen, die mittlere kinetische Energie beider Teilchenarten ist gleich und proportional der absoluten Temperatur. Solange diese, wie in Flammen, kleiner als 2500° ist, kommen gemäß den obigen Darlegungen für die Emission von Serienlinien durch Stoß fast ausschließlich nur die freien Elektronen in Betracht. Erst bei höheren Temperaturen hat auch der Stoß der Atome und Moleküle bezw. der Atomionen Lichtemission in den Serienlinien zur Folge, kommt also zu der Emission ruhender Intensität noch die Emission bewegter Intensität. Vielleicht erklärt sich auf die vorstehende Weise die Beobachtung[1]), daß die Emission von Serienlinien der Alkalien durch die Einführung von chlorhaltigen Dämpfen in die Bunsenflamme geschwächt wird und in der Chlorwasserstoffflamme[2]) nicht merkbar ist. Durch die Anlagerung der elektronegativen Chloratome an freie Elektronen wird nämlich die Zahl der freien Elektronen vermindert; in der Chlorwasserstoffflamme sind, wie J. Franck und P. Pringsheim[3]) gezeigt haben, die negativen Ionen überwiegend Atom- oder Molekülionen. Freilich kommt bei der gekennzeichneten Erscheinung auch noch die Möglichkeit in Betracht, daß infolge der Einführung von Chlor die Dissoziation der Alkalisalze und somit die Bildung von positiven Atomionen zurückgedrängt wird.

Wir haben oben die Emission der Serienlinien in der positiven Lichtsäule und in der negativen Glimmschicht dem Stoß der Kathodenstrahlen zugewiesen. Dies ist, wie aus den vorhergehenden Darlegungen folgt, unter der stillschweigend gemachten Voraussetzung geschehen, daß die Temperatur in jenen Partien eines elektrischen Stroms nicht hoch ist. Trifft diese Voraussetzung, so beim Lichtbogen bei Atmosphärendruck, nicht mehr zu, so

1) A. Mitscherlich, Pogg. Ann. **116**, 499, 1862. A. Gouy, C. R. **85**, 439, 1877. A. Smithells, Phil. Mag. **39**, 122, 1895. A. Smithells, H. M. Dawson u. H. A. Wilson, Phil. Trans. **193**, 89, 1899. F. L. Tufts, Phys. Zeitschr. **5**, 157, 1904. C. Fredenhagen, Ann. d. Phys. **20**, 133, 1906.

2) C. Fredenhagen, Ann. d. Phys. **20**, 133, 1906. J. Franck u. P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 328, 1911.

3) J. Franck u. P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 328, 1911.

kommt als Erreger der Strahlung von Serienlinien neben dem Stoß der freien Elektronen auch der Stoß von Atomionen in Betracht.

Bezüglich der Emission von Serienlinien durch den Stoß von Kathodenstrahlen ist hier noch auf die bereits erwähnte Tatsache (§ 11) hinzuweisen, daß schnelle Kathodenstrahlen außer dem Serienspektrum, das die relativ langsamen Strahlen der positiven Säule hervorrufen, noch andere sehr linienreiche Spektra, und zwar wahrscheinlich Serienspektra, durch ihren Stoß zur Emission zu bringen vermögen. Zur Erklärung dieser Erscheinung bieten sich zwei Möglichkeiten. Erstens kann das neue linienreiche Spektrum dadurch zur Emission kommen, daß ein zweites oder drittes Valenzelektron an der Oberfläche des Atoms durch den Stoß des schnellen Kathodenstrahls abgetrennt wird; eine solche Abtrennung würde mehr Arbeit erfordern als die Abtrennung des ersten Valenzelektrons. Zweitens vermag ja ein schneller Kathodenstrahl tiefer in das Innere des Atoms als ein langsamer Kathodenstrahl einzudringen — er kann es sogar durchlaufen — und vermag aus dem Innern des Atoms ein inneres neutralisierendes Valenzelektron herauszutreiben unter gleichzeitiger Erregung der Schwingungen der zugeordneten positiven Archionen. Hierüber ist erst durch weitere Forschungen ein sicherer Aufschluß zu erwarten.

Nach den ausführlichen Darlegungen über die Emission ruhender Serienlinien durch den Stoß von Kathodenstrahlen können wir die Emission ruhender Serienlinien in einem von Kanalstrahlen durchlaufenen Gaskörper behandeln. Die Tatsache, daß neben der bewegten Intensität von Serienlinien im Spektrum eines Kanalstrahlenbündels auch eine ruhende Intensität derselben zur Emission kommt, wurde bereits erwähnt (§ 25). Diese Emission mag entweder von dem Stoße langsamer sekundärer Kathodenstrahlen herrühren, welche in einem Gas durch Kanalstrahlen erzeugt werden, oder sie kann eine Begleiterscheinung der Ionisierung sein, welche ein ruhendes Atom durch ein an eines seiner Valenzelektronen stoßendes Kanalstrahlenteilchen erfährt.

Die Emission der ruhenden Serienlinien des durchlaufenen

Gases ist auch bei α-Strahlen beobachtet[1]) worden; diese bringen beim Verlauf im Helium dessen Serienspektrum zur Emission.

Über das Verhältnis der ruhenden zur bewegten Intensität von Serienlinien im Spektrum der Wasserstoffkanalstrahlen liegen eingehende Beobachtungen von B. Straßer[2]) vor. Es zeigt sich, daß dieses Verhältnis durch den Zusatz eines fremden Gases zu Wasserstoff vergrößert wird, und zwar um so mehr, je größer der Partialdruck und je größer das Molekulargewicht des Zusatzgases wird. Die Erklärung dieser Erscheinung ist in erster Linie wohl darin zu suchen, daß neben den Wasserstoffstrahlen auch die Kanalstrahlen des Zusatzgases auftreten und an dem von ihnen durchlaufenen Wasserstoffgas wohl die ruhende, nicht aber die bewegte Intensität der Wasserstofflinien zur Emission bringen.

§ 34. Absorption und Fluoreszenz im Serienspektrum.

Dafür, daß in Serienlinien Licht absorbiert werden kann, ließ sich als erstes Beispiel die Erscheinung anführen, daß die Hauptserienlinien der Alkalien in Absorption erscheinen, wenn durch ihre Dämpfe spektral kontinuierliches Licht von seiten einer höher als sie temperierten Quelle gesandt wird. Das gleiche gilt von den Serienlinien der meisten chemischen Elemente, wie das Auftreten der dunklen Fraunhoferschen Linien im Sonnenspektrum beweist. Es läßt sich ferner aus der Erscheinung der Selbstumkehr von Spektrallinien von seiten des Lichtbogens und Funkens folgern; diese kommt ja dadurch zustande, daß in der äußeren niedriger temperierten Schicht der mittlere Teil der verbreiterten Spektrallinie des höher temperierten Kerns absorbiert wird. Endlich haben neuere Untersuchungen [3]), insbesondere die Messungen

1) F. Himstedt u. G. Meyer, Phys. Zeitschr. **7**, 762, 1906. Vgl. hierzu eine Diskussionsbemerkung von C. Runge ebenda. J. Stark u. F. Giesel, Phys. Zeitschr. **8**, 580, 1907.

2) B. Straßer, Ann. d. Phys. **31**, 890, 1910.

3) R. Küch u. T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **22**, 852, 1907. A. Pflüger, Ann. d. Phys. **26**, 789, 1908.

von R. Ladenburg[1]), dargetan, daß auch durch ein Gas, welches Serienlinien in merkbarer Intensität emittiert, in diesen Licht absorbiert werden kann.

Alle diese endlichen Beobachtungen über die Lichtabsorption in Serienlinien sind indes derartig, daß aus ihnen kein Schluß auf den elementaren Vorgang der Absorption an dem Oszillatorfeld einer Serienlinie gezogen werden kann. Wir können uns auf Grund der hier angenommenen Hypothese zunächst lediglich folgende Vermutung bilden. Kommt Lichtenergie von der Frequenz einer Serienlinie an deren elementaren Oszillator an und befindet sich dieser gerade in einem solchen Zustand, daß er in der betreffenden Serienfrequenz schwingen kann, dann geht die Lichtenergie in ihn über; kommt der Träger des Oszillators, während in ihm die absorbierte Lichtenergie sitzt, mit einem anderen Molekül zum Zusammenstoß, dann kann durch diesen die absorbierte Energie in die Form kinetischer Energie der Moleküle übergeführt werden. Nun kann, wie oben dargelegt wurde, der Zusammenstoß von Trägern der Serienlinien mit anderen Molekülen auch zu einer Überführung von kinetischer Energie in optische Energie führen. Wie oft dieser und wie oft jener mögliche Fall eintritt, wie groß also die Emission und die Absorption eines Molekülaggregats in einer Serienlinie ist, das hängt von dem molekular-kinetischen Zustand des Aggregats ab; läßt sich dieser durch die Angabe einer Temperatur im gewöhnlichen Sinne des Wortes charakterisieren, so ergibt sich die Emission und Absorption des Aggregats wie in jeder Frequenz, so auch in derjenigen einer seiner Serienlinien als Funktion der Temperatur.

Wie die Lichtabsorption, so ist auch der elementare Vorgang der Fluoreszenz in einer Serienlinie bis jetzt nicht aufgeklärt. Gemäß den vorliegenden Erfahrungen scheint es zwei Arten von Fluoreszenz in einer Serienlinie zu geben. Erstens ist von

1) R. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 550, 1908; Phys. Zeitschr. **10**, 497, 1909.

L. Puccianti[1]) und R. W. Wood[2]) festgestellt worden, daß die Absorption von Licht in den *D*-Linien des Natriumdampfes von einer allseitigen Lichtemission, also einer Fluoreszenz, in diesen Linien begleitet sein kann. Zur Deutung dieser Erscheinung kann man annehmen, daß neben dem Fall der Überführung der absorbierten Lichtenergie in kinetische Energie noch der Fall möglich ist, daß infolge des Zusammenstoßes des elementaren Trägers der Lichtenergie mit einem anderen Teilchen diese zwar nicht umgeformt, aber aus ihrer ursprünglichen Fortpflanzungsrichtung heraus erneut zur Emission gebracht wird.

Zweitens hat W. Steubing[3]) bei Quecksilberdampf beobachtet, daß die Absorption von Licht in seinen kurzwelligen ultravioletten Banden eine Lichtemission (Fluoreszenz) in den Serienlinien λ 2536 und λ 2346 A zur Folge hat. Dieser Fall von Serienfluoreszenz mag dadurch zustande kommen, daß bei der Ionisierung infolge der Absorption im Bandenspektrum der elementare Oszillator jener Linie Deformationsenergie aufnimmt und darauf in optischer Form wieder abgibt (vgl. § 33); oder es mögen die langsamen Kathodenstrahlen, welche durch die Absorption im Bandenspektrum emittiert (§ 35) werden, die Träger jener Serienlinien durch ihren Stoß zur Lichtemission veranlassen (§ 33).

Bandenspektrum.

§ 35. Die elementare Absorption im Bandenspektrum, lichtelektrischer Effekt.

Gemäß den in dieser Schrift angenommenen Anschauungen über den elementaren Oszillator des Bandenspektrums bedeutet

1) L. Puccianti, N. Cim. **8**, 1, 1904.

2) R. W. Wood, Phil. Mag. **10**, 521, 1905.

3) W. Steubing, Phys. Zeitschr. **10**, 787, 1909. Die Fluoreszenz der Linie λ 2356 A wurde bereits von R. W. Wood, Phys. Zeitschr. **10**, 425, 466, 1909 erhalten.

Absorption oder Aufnahme von Lichtenergie durch ein Valenzelektron, also Änderung der an es geknüpften elektromagnetischen Energie, eine Änderung der Lage oder eine Verschiebung des Valenzelektrons relativ zu seiner Bindungsstelle. Die aufgenommene Energiemenge und somit die Änderung der Bindung kann, wie (§ 20) erwähnt wurde, so groß sein, daß die partielle oder totale Bindung des Elektrons aufgehoben wird (totale Abtrennung), oder nur so groß, daß die Bindung nur deformiert wird. Erfolgt somit in einer Frequenz n des totalen Feldes eines Valenzelektrons die Absorption der Lichtenergie e und gilt das Plancksche Elementargesetz $e = zhn$, wo z eine ganze Zahl ist, so wird ein Elektron, dessen Bindungsenergie V ist, abgetrennt, wenn $zhn \geq V$ ist. Hierbei kann das Valenzelektron ungesättigt ($V = V_u$), gelockert ($V = V_o$) oder gesättigt ($V = V_g$) sein. Ist $zhn < V$, so erfolgt nur eine partielle Abtrennung des Valenzelektrons von seiner Bindungsstelle.

Nun bedeutet die totale Abtrennung eines Valenzelektrons die Schaffung eines negativen und eines positiven Ions oder die Ionisierung eines Atoms oder Moleküls. Wir kommen somit zu der theoretischen Folgerung, daß die Absorption in Frequenzen des Bandenspektrums eines gelockerten, ungesättigten oder gesättigten Valenzelektrons die Ionisierung des Moleküls zur Folge haben kann. Diese Wirkung kann die Lichtabsorption in verschiedenen Frequenzen haben; die Wahrscheinlichkeit, daß der Bedingung $zhn \geq V$ genügt wird, ist um so größer, je größer n ist. Die ionisierende Wirkung des Lichts muß darum innerhalb eines und desselben Bandenspektrums für die langwelligen Banden unmerkbar klein sein, für die kurzwelligen Banden dagegen um so mehr hervortreten, je näher die absorbierte Wellenlänge der unteren Grenze oder äußersten Kante des Spektrums liegt.

Die vorstehende Folgerung[1]) der Theorie wurde sowohl für die kurzwelligen wie für die langwelligen Banden einer Reihe von

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. **9**, 85, 1908.

Substanzen bestätigt. Zum Teil wurden hierbei die Substanzen in Dampfform untersucht, also ihre Ionisierung nachgewiesen. Zum Teil wurden sie in flüssigem oder kristallinischem Zustand in der Weise untersucht, daß die Abgabe von negativen Ladungen von seiten der bestrahlten absorbierenden Oberfläche in den angrenzenden Gasraum beobachtet wurde, eine Erscheinung, die als lichtelektrischer Effekt bekannt ist. Dieser lag bereits in der Beobachtung von H. Hertz[1]) vor, daß ein elektrischer Funke zwischen zwei Metallpolen durch Bestrahlung der Kathode ausgelöst werden kann. In der Form der Entladung eines negativ geladenen Körpers durch Bestrahlung wurde er zuerst von W. Hallwachs[2]) nachgewiesen. Die eingehende Untersuchung des lichtelektrischen Effekts durch mehrere Forscher, vor allem durch Ph. Lenard und J. Elster und H. Geitel hat ergeben, daß er primär in der Aussendung langsamer Kathodenstrahlen, also negativer Elektronen, besteht[3]), daß sich diese auf ihrem Wege zwischen Gasmolekülen durch Anlagerung in negative Atom- oder Molionen verwandeln können. Auf die Untersuchung der hiermit verknüpften Erscheinungen kann hier nicht näher eingegangen werden. Wer sich für sie interessiert, sei auf die zusammenfassenden Berichte von E. v. Schweidler[4]) und R. Ladenburg[5]) über den lichtelektrischen Effekt verwiesen. Hier können nur diejenigen Züge dieser Erscheinung besprochen werden, welche für die elementare Absorption von Bedeutung sind.

Für die obige theoretische Folgerung der Verknüpfung der

---

1) H. Hertz, Wied. Ann. **31**, 983, 1887.

2) W. Hallwachs, Wied. Ann. **33**, 310, 1888; **34**, 731, 1888; **37**, 666, 1889.

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. **48**, 547, 1899. Ph. Lenard, Wien. Ber. **108**, 1649, 1899; Ann. d. Phys. **2**, 359, 1900. E. Merritt and M. Stewart, Phys. Rev. **11**, 230, 1900.

4) E. v. Schweidler, Die lichtelektrischen Erscheinungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **1**, 358, 1904.

5) R. Ladenburg, Die neueren Forschungen über die durch Licht- und Röntgenstrahlen hervorgerufene Emission negativer Elektronen. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 425, 1909.

Lichtabsorption in kurzwelligen Banden mit der Ionisierung der absorbierenden Moleküle seien folgende Beispiele angeführt. Die Absorption von Licht in den kurzwelligen Banden der ungesättigten Valenzelektronen der einatomigen Moleküle des Quecksilberdampfes [1]) hat dessen Ionisierung zur Folge. Ebenso werden die Dämpfe [2]) von Anthrazen und anderen organischen Substanzen durch Absorption von Licht in den kurzwelligen Banden dieser Substanzen ionisiert; die absorbierenden und abgetrennten Valenzelektronen sind in diesem Falle gelockerte Elektronen des Benzolringes. G. Szivessy und K. Schäfer [3]) stellten fest, daß Paraffinöl durch ultraviolette Bestrahlung ionisiert wird. Zahlreiche Untersuchungen wurden über den lichtelektrischen Effekt bei der Absorption von Licht in den Absorptionsbanden von organischen Substanzen, insbesondere von Benzolderivaten ausgeführt, so in neuerer Zeit von dem Verfasser und W. Steubing [4]) unter den hier entwickelten Gesichtspunkten. Auch ist ein Beispiel über die optische Ionisierung von Gasen durch Abtrennung gesättigter Valenzelektronen infolge von Lichtabsorption bekannt. Es ist der zweiatomige Sauerstoff; wird in den bei 0,18—0,12 μ liegenden kurzwelligen Banden seiner gesättigten Valenzelektronen Licht zur Absorption gebracht, so treten in ihm positive und negative Ionen [5]) auf.

In allen diesen Fällen ist das Auftreten der Ioni-

---

1) W. Steubing, Phys. Zeitschr. **10**, 787, 1909.

2) J. Stark, Phys. Zeitschr. **10**, 614, 1909.

3) G. Szivessy u. K. Schäfer, Ann. d. Phys. **35**, 511, 1911.

4) J. Stark u. W. Steubing, Phys. Zeitschr. **9**, 481, 661, 1908. Vgl. auch W. Hallwachs, Wied. Ann. **37**, 666, 1889. A. Stoletow, C. R. **106**, 1593, 1888. O. Knoblauch, Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 531, 1899. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **64**, 708, 1898. A. Pochettino, Lincei Rend. **15**, 171, 1906. A. Byk u. H. Borck, Verh. d. D. Phys. Ces. **12**, 621, 1910. W. Steubing, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 867, 1910.

5) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. **1**, 486, 1900; **3**, 298, 1900; Heidelberg. Ber. 1910, Nr. 31. F. Palmer, Nat. **77**, 582, 1908; Phys. Rev. **32**, 1, 1911. A. L. Hughes, Proc. Cambr. Soc. **15**, 483, 1910. H. G. Cannegieter, Proc. Amsterd. 1911, S. 1114.

sierung oder des lichtelektrischen Effekts an ein charakteristisches Gebiet des Spektrums gebunden; der Effekt kann darum charakteristisch oder selektiv genannt werden. Nun ist der lichtelektrische Effekt zuerst bei den Metallen beobachtet worden und bei diesen nimmt er wohl, gemessen durch die Menge der unter bestimmten Bedingungen frei gemachten negativen Ladung, mit abnehmender Wellenlänge[1]) zu proportional der absorbierten Lichtmenge, indes zeigt er sich innerhalb eines charakteristischen spektralen Gebiets nicht in ausgezeichnetem Maße. Nur bei den Alkalimetallen konnten R. Pohl und P. Pringsheim[2]) unter Aufklärung der Widersprüche zwischen verschiedenen Autoren[3]) zeigen, daß der selektive Effekt (gemessen durch die Menge negativer Ladung) nur dann auftritt, wenn der Einfallswinkel von Null verschieden ist und der elektrische Vektor in der Einfallsebene liegt, und daß der lichtelektrische Effekt bei senkrechter Stellung des elektrischen Vektors zur Einfallsebene bei den Alkalien wie bei den übrigen Metallen kein ausgezeichnetes spektrales Gebiet besitzt, sondern gleichmäßig mit abnehmender Wellenlänge wächst. Wie Pohl und Pringsheim finden, liegt das Maximum des selektiven Effekts für eine Natrium-Kaliumlegierung bei λ 400 $\mu\mu$, für Kalium bei λ 440 $\mu\mu$, für Rubidium bei λ 480 $\mu\mu$, für Barium bei λ 280 $\mu\mu$. Bei *Hg*, *Pb*, *Tl*, *Sn*, *Cd* und *Bi* zeigt sich oberhalb λ 200 $\mu\mu$ kein selektiver Effekt.

Zur Deutung[4]) des lichtelektrischen Verhaltens der Metalle kann man zu der Annahme geneigt sein, daß der selektive Effekt der Absorption in den kurzwelligen Banden der Valenzelektronen

---

1) E. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 504, 1907; H. Mohlin, Akad. Abhandl., Upsala 1907; R. Pohl, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 339, 609, 1909.

2) R. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 215, 249, 682, 697, 1910; **13**, 474, 1911.

3) F. Braun, Diss. Bonn 1905. W. Hallwachs, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 514, 1909.

4) R. Lindemann (Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 482, 1911) berechnet die Lage des spektralen Gebiets des selektiven Effekts aus Annahmen über das Atomvolumen.

derjenigen Metallmoleküle entspricht, welche an der festen oder flüssigen Oberfläche liegen. Die Lage ihrer Banden entspricht ungefähr derjenigen der Banden für den dampfförmigen Zustand, diese liegen für Natrium und Kalium im sichtbaren Spektrum; bei Quecksilber und anderen Metallen liegen die kurzwelligen Banden im äußersten Ultraviolett.

Die von J. Elster und H. Geitel[1]) entdeckte Tatsache, daß der lichtelektrische Effekt im selektiven Gebiet beträchtlich größer ist, wenn der elektrische Lichtvektor in der Einfallsebene liegt, als wenn er senkrecht zu ihr steht, mag sich daraus erklären, daß die anfängliche Emissionsrichtung des abgetrennten Valenzelektrons in dieser Ebene liegt. Die Folge hiervon würde sein, daß für die erste Stellung des Lichtvektors eine größere Zahl von abgetrennten Valenzelektronen aus der absorbierenden Oberfläche auszutreten vermag als für jede andere Stellung. Wie nämlich unmittelbar aus der hier vertretenen Auffassung des lichtelektrischen Effektes folgt, ist dieser nicht ein Flächen-, sondern ein Volumeneffekt, d. h. die Emission negativer Elektronen infolge von Lichtabsorption findet innerhalb der an der Oberfläche liegenden Volumenelemente des absorbierenden Körpers statt, soweit sie von wirksamem Licht durchlaufen werden. Das einzelne Valenzelektron, das infolge der Aufnahme von Lichtenergie aus seiner Bindung total gelöst und mit einer gewissen Anfangsgeschwindigkeit emittiert wird, läuft zunächst in deren Richtung, wird aber nach kurzer Zeit aus ihr durch die elektromagnetischen Felder benachbarter Moleküle abgelenkt. Ob es auf seinem weiteren Wege aus der Oberflächenschicht heraus in den benachbarten Gasraum übertreten kann, hängt von seiner anfänglichen Geschwindigkeit (Größe und Richtung), von seinem Abstand von der Oberfläche und von dem Spiele des Zufalles der molekularen Ablenkungen ab. Aus diesem Grunde treten aus einer absorbierenden

---

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **52**, 440, 1894; **55**, 684, 1895; **61**, 445, 1897.

Oberflächenschicht im allgemeinen gleichzeitig in verschiedenen Richtungen lichtelektrisch emittierte Elektronen aus und ihre Geschwindigkeiten können alle möglichen Werte zwischen Null und einem maximalen Wert haben, demjenigen der Anfangsgeschwindigkeit, also derjenigen Geschwindigkeit, mit welcher das Elektron aus seiner Bindung unmittelbar nach der Aufnahme der Lichtenergie austritt.

Für die Atomdynamik erhebt sich die Aufgabe, aus dem vorstehenden bis jetzt allein beobachtbaren endlichen ungeordneten Effekt Folgerungen über den elementaren lichtelektrischen Effekt abzuleiten, also über den Vorgang der Emission eines einzelnen Elektrons infolge der Absorption von Licht. Es liegt auf der Hand, daß die Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons im elementaren Effekt jedenfalls angenähert durch die maximale Geschwindigkeit im endlichen Effekt gegeben wird. Und hierüber werden weiter unten eingehende Mitteilungen zu machen sein. Über die Orientierung der Achse der Anfangsgeschwindigkeit im elementaren Effekt läßt sich aus dem Verhalten des selektiven Effektes, wenigstens für dessen Fall, folgern, daß jene Achse in der Ebene durch die Fortpflanzungsrichtung des Lichtes und durch die Achse seines elektrischen Vektors liegt. Diese Folgerung legt für sich allein die Vermutung nahe, daß das elektromagnetische Kraftfeld des emittierten Elektrons, da es auf den elektrischen Lichtvektor anspricht, überwiegend elektrischer Natur und von der Struktur eines linearen Oszillators ist. Die oben (§ 19) entwickelte Vorstellung von dem elektromagnetischen Kraftfeld eines Valenzelektrons stimmt mit dieser Vermutung überein.

Weiter läßt sich aus nachstehender Erfahrung die Folgerung ziehen, daß die elementare Anfangsgeschwindigkeit eine von Null verschiedene Komponente in der Fortpflanzungsrichtung des absorbierten Lichtes besitzt. H. Rubens und E. Ladenburg[1]) maßen nämlich den lichtelektrischen Effekt

1) H. Rubens u. E. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 749, 1907.

auf der Vorder- und auf der Rückseite eines normal von ultraviolettem Licht durchlaufenen Goldblättchens. Aus dem Verhältnis der zwei Effekte folgerte der Verfasser [1]), daß in einer sehr dünnen, lichtelektrisch empfindlichen Schicht mehr Elektronen auf der Rück- als auf der Vorderseite auftreten, daß also die anfängliche Geschwindigkeit der vom Licht in Bewegung gesetzten Elektronen eine Komponente in der Richtung der Fortpflanzung des Lichtes besitzt. Diese Dissymmetrie des lichtelektrischen Effekts in bezug auf eine Ebene senkrecht zur Achse der Fortpflanzung wurde von O. Stuhlmann [2]) und R. D. Kleeman [3]) durch Wahl geeigneter Versuchsbedingungen überzeugend nachgewiesen.

Was die Anfangsgeschwindigkeit v_a der durch Licht freigemachten Elektronen betrifft, so ist zu beachten, daß sie selbst dann größer ist als die maximale Geschwindigkeit v_m im endlichen Effekt, wenn einzelne Elektronen auf ihrem Wege nach dem Gasraum keine Energie durch Zusammenstöße mit Molekülen verlieren. Beim Übertritt in den Gasraum muß nämlich eine elektrische Arbeit A zwischen dem Elektron und der festen oder flüssigen Oberfläche geleistet werden; es besteht also die Beziehung $\frac{1}{2} m v_a^2 = \frac{1}{2} m v_m^2 + A$. Da wir A nicht kennen, so gibt die Bestimmung von v_m nur die Größenordnung von v_a.

Die erste Bestimmung der maximalen Geschwindigkeit v_m oder der maximalen kinetischen Energie der Kathodenstrahlen im endlichen lichtelektrischen Effekt wurde von Ph. Lenard [4]) ausgeführt; das wirksame ultraviolette Licht war hierbei nicht spektral zerlegt; gemessen wurde diejenige Spannungsdifferenz zwischen der belichteten Kathode und einer ihr gegenüberstehenden Anode, welche gerade ausreichte, um sämtliche emittierten Kathodenstrahlen, auch die schnellsten, wieder zur Kathode zurückzutreiben. Es ergab sich hierfür bei ultravioletter

1) J. Stark, Phys. Ztschr. **11**, 193, 1910.
2) O. Stuhlmann, Nat. **83**, 311, 1910; Phil. Mag. **20**, 331, 1910.
3) R. D. Kleeman, Nat. **83**, 399, 1910; Proc. Roy. Soc. **84**, 92, 1910.
4) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. **8**, 149, 1902.

Belichtung der ungefähre Wert von 2 Volt, was einer maximalen Geschwindigkeit von $8 \cdot 10^7$ cm sec^{-1} entspricht. Jene Spannungsdifferenz ist gleich der maximalen Spannung (Aufladespannung), auf welche sich eine belichtete Kathode gegenüber einer geerdeten Anode auflädt, wenn sie unter dem Einfluß von Licht negative Elektronen emittiert; die positive Spannung der Kathode wird nämlich infolge dieser Emission so lange anwachsen, bis sie alle emittierten Kathodenstrahlen wieder zur bestrahlten Fläche zurückzutreiben vermag. E. Ladenburg[1]) ist dazu übergegangen, die Aufladespannungen für spektral zerlegtes Licht zu untersuchen. Er stellte fest, daß bei allen untersuchten belichteten Metallen (*Pt*, *Cu*, *Zn*) die Aufladespannung, also die kinetische Energie der lichtelektrischen Kathodenstrahlen, mit abnehmender Wellenlänge im Bereich von λ 260—201 $\mu\mu$ zunimmt; er erhielt Werte der Aufladespannung, welche zwischen 1 und 2 Volt lagen. Seitdem sind derartige Messungen von mehreren Autoren[2]) angestellt worden. Die Resultate von Ladenburg wurden zunächst von R. Pohl und durch die sich ihnen gut anschließenden Beobachtungen von A. W. Hull bestätigt. Dann aber fanden Millikan, Winchester, v. Baeyer und Gehrts und Hughes Werte für die Aufladespannungen, die 6, 14 Volt oder noch mehr betrugen. Die Bedingungen, unter denen diese hohen Werte erhalten wurden, ermangelten indes einer guten, übereinstimmenden Definition. Und in einer kürzlich erschienenen Arbeit legen v. Baeyer und Tool dar, daß hohe Aufladespannungen von sekundären Ursachen infolge von vorausgehenden Entladungen in der lichtelektrischen Zelle

1) E. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 504, 1907; Phys. Ztschr. **8**, 590, 1907.

2) E. Ladenburg u. R. Markau, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 562, 1908; Phys. Ztschr. **9**, 821, 1908. J. Elster u. H. Geitel, Phys. Zeitsch. **10**, 461, 1909; R. Pohl, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 339, 1909. A. W. Hull, Phys. Ztschr. **10**, 537, 1909. J. Kunz, Phys. Rev. **29**, 212, 1909. R. A. Millikan, u. G. Winchester, Phil. Mag. **14**, 188, 1907. R. A. Millikan, Phys. Rev. **30**, 287, 1910. O. v. Baeyer u. A. Gehrts, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 870, 1910. Hughes, Proc. Cambr. Soc. **17**, 767, 1911. O. v. Baeyer u. A. Tool, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 569, 1911.

herrühren und die früheren großen Werte von v. Baeyer und Gehrts wahrscheinlich durch derartige sekundare Wirkungen gefälscht wurden. Wahrscheinlich dürften darum die älteren Werte für die Aufladespannung richtig sein; es dürfte also die Aufladespannung einer Platinfläche für Licht von 200 $\mu\mu$ Wellenlänge nur wenig von 2 Volt verschieden sein.

Soweit die Aufladespannung für verschiedene Wellenlängen untersucht wurde, haben alle Untersuchungen ergeben, daß die Aufladespannung mit abnehmender Wellenlänge wächst. Eine Ausnahme hiervon macht lediglich eine Arbeit von J. R. Wright[1]); er gibt nämlich an, daß bei Aluminium die Aufladespannung mit abnehmender Wellenlänge erst bis zu einem Maximum zu- und dann wieder abnimmt. Da indes auch Wright eine abnormal hohe Aufladespannung (14 Volt) findet, so ist nicht ausgeschlossen, daß in seinen Versuchen eine störende Nebenwirkung im Spiele war, welche jenes Maximum der Aufladespannung für eine ausgezeichnete Wellenlänge verursachte. Jedenfalls sind über diesen Punkt weitere Untersuchungen notwendig.

Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist auch folgende Beobachtung von J. Elster und H. Geitel[2]). Fällt unter einem Winkel von 60° polarisiertes blaues Licht auf eine *Na-K*-Legierung, so ist zwar die Menge der emittierten Elektronen im Falle paralleler Stellung des elektrischen Vektors zur Einfallsebene größer als im Falle senkrechter Stellung; indes ist die Aufladespannung, also die maximale Geschwindigkeit der Elektronen in beiden Fällen gleich groß.

Die erste Anwendung des Planckschen Elementargesetzes auf den lichtelektrischen Effekt rührt von A. Einstein[3]) her. Er zeigte, daß die Größenordnung der kinetischen Energie der lichtelektrischen Kathodenstrahlen übereinstimmt mit der Energie eines Lichtquantums $\left(h\frac{c}{\lambda}\right)$ von derjenigen Wellenlänge, welche zur

1) J. R. Wright, Phys. Zeitsehr. **12**, 338, 1911.
2) J. Elster u. H. Geitel, Phys. Zeitschr. **10**, 457, 1909.
3) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 132, 1905; **20**, 199, 1906.

Erzeugung der Strahlen dient. Sodann wies A. Joffé[1]) darauf hin, daß die von E. Ladenburg erhaltene Abhängigkeit der maximalen Aufladespannung V oder maximalen kinetischen Energie von der Wellenlänge verträglich ist mit einer Folgerung der Theorie. Es muß nämlich gemäß dieser folgende Relation zwischen V und λ bestehen $\frac{1}{2} m v_a^2 = h \frac{c}{\lambda} = eV + A$. Hierbei ist angenommen, daß nur ein Lichtquantum an einem elementaren Oszillator zur Absorption kommt. Wenn bei großer Lichtintensität und starker Absorption mehrere Quanten von dem einzelnen Oszillator absorbiert werden, so mag die Aufladespannung für ausgezeichnete Wellenlängen auch größere Werte annehmen, als die vorstehende Gleichung angibt.

Die Übereinstimmung in der Größenordnung zwischen dem experimentellen Werte der maximalen kinetischen Energie im endlichen lichtelektrischen Effekt und dem aus dem Planckschen Elementargesetz sich berechnenden Wert der anfänglichen kinetischen Energie ist von großer Bedeutung für Folgerungen über die Struktur des Lichtes (§ 44). Eine weitere Übereinstimmung zwischen der Lichtquantentheorie des lichtelektrischen Effektes und der Beobachtung besteht hinsichtlich dessen Abhängigkeit von der Temperatur. Gemäß der Theorie hängt die maximale Geschwindigkeit der lichtelektrischen Kathodenstrahlen allein ab von der Wellenlänge des wirksamen Lichtes, nicht von der Temperatur des belichteten Körpers. In der Tat konnte ein Einfluß der Temperatur auf die maximale Geschwindigkeit weder von R. A. Millikan und G. Winchester[2]), E. Ladenburg[3]) und H. Dember[4]) zwischen 18° und 800°, noch von A. Lienhop[5]) bei der Temperatur der flüssigen Luft beobachtet werden.

Endlich hat sich, wie das Plancksche Elementargesetz er-

1) A. Joffé, Ann. d. Phys. **24**, 939, 1907.

2) R. A. Millikan and G. Winchester, Phys. Rev. **24**, 116, 1907; Phil. Mag. **14**, 188, 1907. G. Winchester, Phys. Rev. **25**, 163, 1907.

3) E. Ladenberg, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 165, 1907.

4) H. Dember, Ann. d. Phys. **23**, 957, 1907.

5) A. Lienhop, Ann. d. Phys. **21**, 284, 1906.

warten läßt und wie bereits Ph. Lenard[1]) und andere Autoren[2]) fanden, ergeben, daß die maximale Geschwindigkeit der lichtelektrischen Elektronen unabhängig ist von der Intensität des absorbierten emittierenden Lichtes; wohl aber ist die Menge[3]) der vom Licht zur Emission gebrachten Elektronen proportional seiner Intensität.

Es muß indes darauf hingewiesen werden, daß alle Beobachtungen über die maximalen Geschwindigkeiten im endlichen lichtelektrischen Effekt an dem nicht selektiven Effekt der Metalle angestellt wurden. Ähnliche Beobachtungen[4]) für den selektiven Effekt der Metalle oder der oben erwähnten organischen Substanzen, Dämpfe und Gase liegen bis jetzt noch nicht vor.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß außer dem bis jetzt besprochenen direkten lichtelektrischen Effekt noch folgender indirekter denkbar ist. Wir haben oben angenommen, daß dasselbe Elektron, das Lichtenergie an sich zieht, infolgedessen auch als lichtelektrischer Kathodenstrahl emittiert wird (direkter lichtelektrischer Effekt). Nun ist möglich, daß in der Frequenz eines Oszillators, also eines Valenzelektrons (Bandenspektrum) oder auch eines Archions (Serienspektrum), ein Lichtquantum absorbiert wird, und daß dann dessen Energie durch Zusammenstoß mit einem gebundenen oder freien Valenzelektron an dieses abgegeben und so dieses als lichtelektrischer Kathodenstrahl zur Emission gebracht wird (indirekter lichtelektrischer Effekt). Ob diese Art von Effekt vorkommt, ob sie vielleicht mit dem nicht selektiven Effekt zusammenhängt, hat die experimentelle Untersuchung zu entscheiden.

1) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. **8**, 149, 1902.

2) R. A. Millikan u. G. Winchester, Phys. Rev. **24**, 116, 1907; Phil. Mag. **14**, 188, 1907. E. Ladenburg, Phys. Ztschr. **8**, 590, 1907. H. Mohlin, Akad. Abh., Upsala 1907. J. Elster u. H. Geitel, Phys. Ztschr. **10**, 457, 1909.

3) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **48**, 625, 1893. Ph. Lenard, Ann. d. Phys. **2**, 359, 1900; **8**, 149, 1902; **12**, 449, 1903. E. Ladenburg, Ann. d. Phys. **12**, 558, 1903. K. Herrmann, Diss., Berlin 1908. F. K. Richtmeyer, Phys. Rev. **29**, 71, 1909; **29**, 404, 1909.

4) J. Elster u. H. Geitel finden bei Bestrahlung einer *K-Na*-Legierung mit Licht von 650—350 $\mu\mu$ Wellenlänge eine Aufladespannung von 0,8—0,9 Volt, halten aber diesen Wert nicht für sicher.

§ 36. Chemische Wirkungen des Lichtes.

Über die chemischen Wirkungen des Lichtes liegt bereits ein großes Beobachtungsmaterial von zumeist phänomenologischer Natur vor. Eine Übersicht darüber ist in dem vortrefflichen Buch von J. Plotnikow (Photochemie, W. Knapp, Halle a. S. 1910) gegeben, einen zusammenfassenden Bericht über die photochmemischen Vorgänge in Gasen gab A. Coehn[1]) und über ihre zahlreichen und systematischen photochemischen Untersuchungen berichteten G. Ciamician und Silber in einem Vortrage[2]). Hier kann es sich nur darum handeln, die prinzipiellen elementaren Vorgänge[3]) bei den photochemischen Wirkungen zu kennzeichnen.

Insofern beim lichtelektrischen Effekt Valenzelektronen von ihren Bindungsstellen infolge von Lichtabsorption abgetrennt werden, kann diese Erscheinung als ein Spezialfall einer chemischen Wirkung des Lichtes betrachtet werden. Indes wird unter dieser Bezeichnung in der Regel eine Änderung in der intramolekularen Bindung von chemischen Atomen infolge von Lichtabsorption verstanden. Es sind in diesem Sinne zwei Arten von photochemischen Wirkungen zu unterscheiden. Einmal kann dasjenige Valenzelektron, welches einen Lichtbetrag absorbiert hat, infolgedessen selbst aus seiner Bindung an fremde Atome gelöst werden (primäre oder direkte photochemische Wirkung); zweitens kann die von einem Elektron absorbierte Lichtenergie durch Zusammenstoß an ein benachbartes Valenzelektron abgegeben und hierbei dessen Bindung an fremde Atome aufgehoben werden (sekundäre oder indirekte photochemische Wirkung). Im ersten Falle sind also der Herd der Lichtabsorption und der Herd der chemischen Reaktion identisch, im zweiten Falle dagegen wird die chemische Reaktion an einer Valenzstelle durch die Lichtabsorption in einem benachbarten Herd veranlaßt, die reagierende Valenzstelle ist erst durch die räumliche Zusammenlagerung mit

1) A. Coehn, Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 577, 1910.
2) G. Ciamician, Soc. Chim. de France, 6 juin 1908.
3) J. Stark, Phys. Zeitschr. **9**, 889, § 6, 894, § 4, 1908.

einem Lichtabsorptionsherd lichtempfindlich gemacht oder sensibilisiert.

Sowohl die direkte wie die indirekte chemische Wirkung des Lichtes bestehen darin, daß die Aufnahme von Lichtenergie eine Dissoziation chemischer Bindungen zur Folge hat. An diesen eigentlichen photochemischen Vorgang können sich dann chemische Reaktionen, Neubindungen zwischen den Dissoziationskomponenten oder zwischen ihnen und benachbarten Molekülen anschließen. Sie haben indes nichts mehr mit der vorausgegangenen Lichtabsorption zu tun. Durch sie kann die photochemische Dissoziation rückgängig werden oder es können je nach der Art der in die Reaktion eintretenden benachbarten Moleküle neue Moleküle sich bilden. Ob jener oder dieser Fall eintritt, hängt natürlich in erster Linie von der Art der Moleküle ab, welche dem Herd der photochemischen Dissoziation benachbart sind. Für den Verlauf der beobachtbaren photochemischen Gesamtwirkung ist darum in qualitativer wie in quantitativer Hinsicht der chemische Charakter der dem photochemischen Dissoziationsherd benachbarten Radikale und Moleküle von großer Bedeutung, und es kann eine photochemische Wirkung in diesem Sinne chemisch sensibilisiert oder für die Beobachtung überhaupt erst fixiert werden. Es muß dem Chemiker überlassen bleiben, unter diesem Gesichtspunkt spezielle photochemische Wirkungen zu erklären oder auch neu zu realisieren. Man übersieht von dem hier gewählten Standpunkt aus auch leicht, daß sich auf photochemischem Wege Reaktionen erzielen lassen, die ohne Licht auf Grund des thermischen Zustandes der Ausgangsprodukte nicht zu erzielen sind. Da nämlich der Lichtabsorptionsherd auf eine ganz bestimmte Bindungsstelle eines Moleküls sich beschränkt, kann die an sie sich anschließende rein chemische Reaktion ebenfalls auf eine ganz bestimmte Bindungsstelle beschränkt bleiben, ohne daß wie bei der Temperaturreaktion weitere Bindungsstellen in störender Weise in Reaktion treten.

Auf Grund der hier entwickelten Anschauungen über die elementaren Vorgänge bei chemischen Wirkungen des Lichtes ge-

winnt man auch eine Würdigung der üblichen Einteilung der photochemischen Reaktionen. Diese bezieht sich auf das Gleichgewicht zwischen verschiedenen chemischen Phasen in einem Licht absorbierenden Körper; wird ein Gleichgewicht, das sich ohne Licht bei der gegebenen Temperatur einstellt, durch die Lichtabsorption in einem für gewöhnliche Methoden faßbaren Betrag geändert, so wird der Lichtreaktion ein photochemisches Gleichgewicht zugeordnet; wird dagegen durch die Lichtabsorption in einem Körper, dessen verschiedene Phasen für eine gegebene Temperatur sich noch nicht ins Gleichgewicht gesetzt haben, die Einstellung des Gleichgewichts beschleunigt und das erreichte Gleichgewicht in einem für gewöhnliche chemische Methoden faßbaren Betrag nicht geändert, so wird die Lichtreaktion katalytisch genannt. Diese Klassifizierung der photochemischen Reaktionen erfolgt offenbar nach einem Kriterium, welches mit dem elementaren Vorgang der chemischen Wirkung des Lichtes nichts zu tun hat und obendrein von der Leistungsfähigkeit der Beobachtungsmethode abhängt. Denn wie aus den obigen Darlegungen folgt, hat eine chemische Wirkung des Lichtes unter allen Umständen eine Änderung des Gleichgewichts chemischer Phasen in dem absorbierenden Körper relativ zu dem rein thermischen Gleichgewicht ohne Licht zur Folge, insofern durch die vom Licht bewirkte Dissoziation die Zahl der dissoziierten Moleküle vermehrt wird. Diese Änderung und die daran sich schließende Änderung der übrigen Phasen mag allerdings so gering sein, daß sie sich der Feststellung durch chemische Methoden entzieht; sie wird sich indes durch feinere Beobachtungsmethoden nachweisen lassen. So ergibt sich zwischen der Dampfdichte[1]) des belichteten und derjenigen des unbelichteten Chlors kein beobachtbarer Unterschied; wird indes Chlor mit Wasserdampf gesättigt und dieser zur Kondensation oder Nebelbildung[2]) gebracht, einmal wenn das

1) G. Kümmell u. F. Wobig, Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 252, 1909.

2) R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. **40**, 161, 1890. P. V. Bevan, Phil. Trans. **202**, 71, 1903. Burgess a. Chapman, Trans. Chem. Soc. **89**, 1423, 1906. F. Weigert, Ann. d. Phys. **24**, 243, 1907.

Gasgemisch nicht belichtet, das andere Mal wenn es belichtet ist, so tritt im zweiten Fall bei viel kleinerer Übersättigung als im ersten Fall die Nebelbildung ein. Diese erfolgt nämlich im zweiten Fall an den einzelnen Chloratomen, welche durch die Lichtabsorption aus der Dissoziation der zweiatomigen Moleküle entstehen; einzelne Chloratome wirken deswegen leichter als Kondensationskerne, weil ihre ungesättigten Valenzfelder aus größerer Entfernung und mit größerer Kraft Wassermoleküle an sich heranholen als die mehratomigen Moleküle.

Die Änderung des chemischen Gleichgewichts in einem Körper infolge von Lichtabsorption relativ zu dem rein thermischen Gleichgewicht ist um so größer, je größer die Zahl der Licht absorbierenden Moleküle relativ zu der Gesamtzahl der Moleküle ist. Sie ist darum sehr klein, wenn das Gleichgewicht einseitig zugunsten einer Phase liegt, deren Moleküle selbst das zugeführte Licht nicht absorbieren. Dies gilt z. B. bei blauem Lichte für das Gleichgewicht von H_2, Cl_2, H, Cl und HCl bei gewöhnlicher Temperatur; die HCl-Phase ist fast allein vorhanden und sie absorbiert blaues Licht nicht.

Mag die Dissoziation einer chemischen Bindung in der Aufhebung der partiellen Bindung eines Valenzelektrons an ein fremdes Atom bestehen oder in der totalen Abtrennung eines gesättigten Valenzelektrons von seinem Molekül, in beiden Fällen ist der hierzu notwendige elementare Energiebetrag relativ groß; er ist nämlich im ersten Fall von der Ordnung $1 \cdot 10^{-12}$ erg, im zweiten im allgemeinen noch erheblich größer. Die chemische Wirkung des Lichtes erfordert also die Konzentration von großen Energiebeträgen an einzelnen Molekülen. Diese Konzentration folgt ohne weiteres aus dem Planckschen Elementargesetz; wird nämlich von einem elementaren Oszillator in einer Frequenz Lichtenergie absorbiert, so wird gleich ein ganzes Vielfaches des elementaren Betrages $h\frac{c}{\lambda} = 6{,}5 \cdot 10^{-27} \cdot \frac{3 \cdot 10^{10}}{\lambda}$ von dem Oszillator festgehalten. Liegt nun die absorbierte Wellen-

Vergl. K. Przibram, Die Untersuchungen über die Kondensation von Dämpfen an Kernen (Bericht). Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 285, 1911.

länge im Sichtbaren oder Ultravioletten, ist also das Lichtquantum größer als $3 \cdot 10^{-12}$ erg, so vermag die Dissoziation von partiellen Bindungen einzutreten und, wird die Wellenlänge genügend klein genommen, so ist auch der Fall der totalen Abtrennung eines gesättigten Valenzelektrons möglich. Im allgemeinen nimmt, wie aus der vorstehenden theoretischen Überlegung[1]) folgt und durch die Erfahrung bestätigt wird, die Zahl der chemischen Wirkungen mit abnehmender Wellenlänge zu.

Eine weitere Folgerung aus den hier entwickelten Anschauungen über die elementaren Vorgänge bei den photochemischen Wirkungen betrifft die Ordnung einer direkten chemischen Wirkung der Lichtabsorption. Diese ist deswegen unimolekular, weil die elementare Absorption des Lichtes in einem intramolekularen Bandenspektrum auf die einzelnen Moleküle sich beschränkt, nicht ein Zusammenwirken derselben zur Voraussetzung hat. Die an die primäre Dissoziation durch das Licht sich anschließenden rein chemischen Reaktionen können natürlich plurimolekular sein. Endlich sei noch der Einfluß der Temperatur auf photochemische Reaktionen charakterisiert. Solange die Temperatur (etwa bis 1000°) so klein ist, daß das wirksame elementare Lichtquantum $h\frac{c}{\lambda}$ sehr groß gegen die mittlere kinetische Energie des Gasmoleküls für die betreffende Temperatur ist, kann eine Änderung der Temperatur keinen merkbaren Einfluß auf die Zahl der von der Lichtabsorption bewirkten Dissoziationen haben, wohl aber natürlich auf die an diese sich schließenden rein chemischen Reaktionen.

Nach diesen prinzipiellen Darlegungen seien einige typische Beispiele chemischer Lichtwirkungen angeführt. Wird Licht in den bei 0,18—0,12 μ liegenden kurzwelligen Banden des zweiatomigen Sauerstoffs zur Absorption gebracht, so tritt Bildung von Ozon[2]) ein. Diese kommt auf folgende Weise zustande.

1) J. Stark, Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 12, 1909.

2) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. **1**, 486, 1900; E. Goldstein, Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3042, 1903. F. Fischer u. F. Braehmer, ebenda **39**, 959, 1906.

Bei der Lichtabsorption in jenen Banden werden absorbierende Valenzelektronen des zweiatomigen Moleküls total abgetrennt; hierdurch entstehen entweder infolge des Zerfalls des Moleküls neutrale oder positive einatomige Sauerstoffmoleküle, oder es bildet sich infolge der Abtrennung eines bindenden Valenzelektrons eine Bindungslücke zwischen den zwei Atomen des Moleküls. Aus ein- und zweiatomigen Molekülen dieser Art bilden sich dann, vielleicht unter Mitwirkung von gewöhnlichen zweiatomigen Molekülen, die dreiatomigen Moleküle des Ozons.

Ein weiteres Beispiel einer chemischen Wirkung infolge der totalen Abtrennung gesättigter Valenzelektronen ist die Zersetzung [1]) von Ozon durch Absorption von Licht in seinen ultravioletten zwischen 230 und 290 $\mu\mu$ liegenden kurzwelligen Banden.

Ozon ohne einen Zusatz von Chlor wird durch blaues Licht nur wenig zersetzt; mischt man ihm dagegen Chlor [2]) bei, so wird es durch blaues und violettes Licht ziemlich rasch zersetzt. Es ist dies ein Beispiel für die indirekte chemische Wirkung oder die optische Sensibilisierung. Sie besteht darin, daß an den Valenzelektronen der Chlormoleküle in deren langwelligen Banden Lichtquanten zur Absorption kommen; hierdurch werden zwar nicht die Valenzelektronen der Chlormoleküle total abgetrennt, indes geben sie beim Zusammenstoß mit Ozonmolekülen an diese die absorbierten Energiebeträge ab unter Lösung der partiellen Bindung, durch welche die Valenzelektronen von jedem der drei Atome des Ozonmoleküls mit den positiven Sphären des anliegenden Atoms gekoppelt sind. Auf die gleiche indirekte Weise können die Chlormoleküle selbst oder es können durch die Lichtabsorption in ihnen beigemischte zweiatomige Wasserstoffmoleküle in einzelne Atome zerlegt werden. Durch die wechselseitige Reaktion der so entstehenden einatomigen Chlor- und Wasserstoffmoleküle können dann *HCl*-Moleküle gebildet werden. Es ist also zu erwarten, daß die Bildung von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff, die

1) E. Regener, Ann. d. Phys. **20**, 1033, 1906.
2) F. Weigert, Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 591, 1908.

bei gewöhnlicher Temperatur im Dunklen sehr langsam vor sich geht, durch die Absorption von blauem und violettem Licht auf Grund indirekter Wirkung beschleunigt werden kann. Dies ist, wie die Erfahrung lehrt, in der Tat der Fall; die Beschleunigung der Salzsäurebildung aus Chlor und Wasserstoff durch Lichtabsorption kann bekanntlich so groß werden, daß eine Explosion eintritt.

Auch die optische Sensibilisierung von Silberhaloiden, so von Bromsilber, stellt eine indirekte chemische Wirkung in dem gekennzeichneten Sinne dar. Bromsilber kann nämlich, da es rotes Licht nicht oder nur sehr wenig absorbiert, durch dasselbe auch nicht chemisch verändert werden. Werden indes an die einzelnen Bromsilberkörner einer Emulsion Farbstoffmoleküle geheftet, welche rotes Licht absorbieren, so können die von ihnen absorbierten roten Lichtquanten durch Stoß an die benachbarten Bromsilbermoleküle weitergegeben werden und an ihnen die partielle Bindung von Silbervalenzen an Bromatome aufheben.

§ 37. Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Bandenspektrum.

Die naheliegende Hypothese, daß die Wiedervereinigung von positiven und negativen Ionen von einer Lichtemission begleitet sei, wurde wohl zuerst von J. J. Thomson[1]) geäußert und zwar bezog er sie auf die Lichtemission der positiven Lichtsäule des Glimmstroms. Da diese sowohl im Banden- als auch im Serienspektrum, bei Helium allerdings nur im Serienspektrum, statthat, so blieb es unbestimmt, ob Thomson die Hypothese nur auf das eine oder auf das andere Spektrum bezog. Das gleiche gilt von der Wiederholung der Thomsonschen Hypothese durch W. Kaufmann[2]), der die Lichtemission der negativen Glimmschicht auf eine Wiedervereinigung zurückführte. Auch in diesem Falle wird im allgemeinen gleichzeitig das Banden- und Serienspektrum, bei Helium allerdings auch wieder nur das letztere,

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. **47**, 253, 1899; Proc. Cambr. Soc. **10**, 74, 1899.

2) W. Kaufmann, Verh. d. D. Phys. Ges. **2**, 137, 1900.

emittiert. Auf die Phosphoreszenz wurde die Hypothese von de Visser[1]) und Ph. Lenard und V. Klatt[2]) angewendet, nach ihnen hat die bei der Phosphoreszenz der Erdalkaliphosphore auftretende Lichtemission ihren Ursprung in der potentiellen Energie der sich wiederanlagernden negativen Elektronen, welche durch die vorausgehende Lichtabsorption frei gemacht worden sind. Auch sei in diesem Zusammenhang auf die von J. de Kowalski[3]) gegebene Theorie der Phosphoreszenz hingewiesen.

Allgemein für die Emission im Bandenspektrum, aber nur für dieses, nicht für das Serienspektrum, wurde vom Verfasser die Hypothese[4]) aufgestellt, daß sie bedingt werde durch die Wiederanlagerung partiell oder total abgetrennter Valenzelektronen. Durch welchen Vorgang die Abtrennung der Valenzelektronen erfolgt, ist dabei unwesentlich. Ein Fall der partiellen oder totalen Abtrennung der Valenzelektronen ist derjenige der Lichtabsorption im Bandenspektrum. Die Lichtemission, welche die Wiederanlagerung der Valenzelektronen in diesem Falle begleitet, ist identisch mit der Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Bandenspektrum.

Der Unterschied zwischen der Fluoreszenz[5]) und der Phosphoreszenz ist kein prinzipieller, sondern er besteht nur in der Zeitdauer bis zur Wiederanlagerung. Während diese bei der Fluoreszenz unmittelbar nach der Abtrennung erfolgt, vergeht bei der Phosphoreszenz von der Abtrennung bis zur Wiederanlagerung eines Valenzelektrons eine endliche Zeit, die für verschiedene Elektronen desselben phos-

---

1) L. E. O. de Visser, Rec. d. trav. chim. d. Pays.-Bas **20**, 435, 1901.

2) Ph. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. **15**, 225, 425, 633, 1904.

3) J. v. Kowalski, C. R. **144**, 566, 1907; Phil. Mag. **13**, 622, 1907.

4) J. Stark, Ann. d. Phys. **14**, 525, 1904; **29**, 316, 1909; Phys. Zeitschr. **8**, 81, 1907; **9**, 85, 1908.

5) Einen zusammenfassenden Bericht über die neueren Forschungen über die Fluoreszenz hat E. L. Nichols (Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 154, 1905) gegeben. Die neuere Forschung über die chemische Seite der Fluoreszenz ist in Leys Buch (Farbe und Konstitution, S. Hirzel, Leipzig 1911) behandelt.

phoreszierenden Aggregats verschieden lang ist. Wie man aus dieser Gegenüberstellung ersieht, ist die Lichtabsorption bei Erregung der Phosphoreszenz notwendigerweise mit dem Auftreten des lichtelektrischen Effekts verknüpft. Die Lichtabsorption bei der Fluoreszenz im Bandenspektrum kann in vielen Fällen ebenfalls mit einem lichtelektrischen Effekt verbunden sein; doch ist dies nicht unbedingt notwendig, da die Abtrennung eines Valenzelektrons auch partiell sein kann, während sie für den Zweck der Phosphoreszenz notwendig total sein muß.

Ehe diese Folgerung unserer Hypothese mit der Erfahrung verglichen wird, sei der Begriff der Phosphoreszenz genauer umschrieben. Es soll damit lediglich diejenige Emission verstanden sein, welche sich in einem Aggregat während einer endlichen Zeit nach vorausgegangener Lichtabsorption einstellt; ausgeschlossen von diesem Begriffe sollen diejenigen Lichtemissionen oder Lumineszenzen sein, welche eine mehr oder minder schnell in einer Richtung verlaufende chemische Reaktion, so vor allem gewisse Oxydationen, begleiten. Daß die Phosphoreszenz im obigen Sinne nicht durch eine chemische Reaktion im gewöhnlichen Sinne, sondern nur von einer Wiederanlagerung total abgetrennter Valenzelektronen bedingt ist, folgt aus der Anwendung[1]) des Planckschen Elementargesetzes auf die Tatsache, daß das Phosphoreszenzlicht im Sichtbaren oder Ultraviolett emittiert werden kann bei einer so spärlichen Verteilung der elementaren Emissionsherde, daß eine Bildung sichtbarer und ultravioletter Lichtquanten aus dem Zusammenwirken vieler elementarer Herde chemischer Reaktionen ausgeschlossen ist.

Was nun die obige Folgerung über die Verknüpfung des lichtelektrischen Effekts mit der Fluoreszenz betrifft, so konnte bereits aus älteren Untersuchungen[2]) gefolgert werden, daß ein

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **29**, 316, 1909.

2) W. Hallwachs, Wied. Ann. **37**, 666, 1899. A. Stoletow, C. R. **106**, 1593, 1888. O. Knoblauch, Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 531, 1899. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **64**, 708, 1898. A. Pochettino, Lincei Rend. **15**, 171, 1906.

Zusammenhang zwischen den zwei Erscheinungen vorhanden ist. Von dem Verfasser und W. Steubing[1]) wurde dann in einer ausgedehnten Untersuchung gezeigt, daß bei allen organischen Substanzen, bei welchen Lichtabsorption Fluoreszenz bewirkt, gleichzeitig ein lichtelektrischer Effekt auftritt, während die Lichtabsorption ohne Fluoreszenz auch keinen lichtelektrischen Effekt liefert. Da ferner zweiatomiger Sauerstoff durch die Lichtabsorption im äußersten Ultraviolett ionisiert wird, so war zu vermuten[2]), daß er gleichzeitig fluoresziert, was in der Tat durch die Beobachtung[3]) bestätigt werden konnte. Ebenso fluoresziert Quecksilberdampf[4]), wenn er durch Licht ionisiert wird. Ein Beispiel dafür, daß ein Gas im Sichtbaren fluoreszieren kann, ohne daß seine Valenzelektronen total abgetrennt werden und so Ionisierung ergeben, scheint Joddampf zu sein, der fluoreszieren kann, ohne daß sich in ihm eine beobachtbare Ionisierung[5]) zeigt. Dafür, daß umgekehrt auch der lichtelektrische Effekt ohne gleichzeitige Fluoreszenz auftreten kann, scheinen die Metalle ein Beispiel zu sein. Indes hat man zu beachten, daß aus einer Metalloberfläche wohl die lichtelektrischen Kathodenstrahlen auszutreten vermögen, daß dagegen von dem ohnedies schwachen Fluoreszenzlicht infolge der starken Reflexion kaum ein beobachtbarer Bruchteil die Metalloberfläche zu durchdringen vermag.

Dafür, daß phosphoreszenzfähige Substanzen den lichtelektrischen Effekt zeigen, haben zuerst J. Elster und H. Geitel[6])

1) J. Stark u. W. Steubing, Phys. Zeitschr. **9**, 481, 661, 1908.

2) J. Stark, Phys. Zeitschr. **9**, 356, 1908.

3) W. Steubing, Ann. d. Phys. **33**, 553, 1910.

4) W. Steubing, Phys. Zeitschr. **10**, 787, 1909.

5) Man hat bei derartigen Untersuchungen zu beachten, daß die nachweisbare Ionisierung durch Licht mit zunehmender Wellenlänge immer geringfügiger wird. Gemäß dem Planckschen Elementargesetz ist ja die kinetische Energie der lichtelektrischen Kathodenstrahlen umgekehrt proportional der Wellenlänge. Je kleiner aber die Energie der Kathodenstrahlen ist, desto weniger weit vermögen sie sich von ihrem positiven Atom zu entfernen, desto leichter unterliegen sie der sofortigen Wiedervereinigung.

6) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **38**, 497, 1889.

Beispiele gefunden; in ausführlichen Untersuchungen ist dann der Zusammenhang von Phosphoreszenz und lichtelektrischem Effekt von Ph. Lenard und S. Saeland[1]) nachgewiesen worden.

Nach dieser Übereinstimmung zwischen der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz hinsichtlich des lichtelektrischen Effekts drängt sich von neuem die Frage nach ihrem Zusammenhang untereinander auf. Ist die Lichtabsorption bei der Fluoreszenz mit dem lichtelektrischen Effekt, also mit der totalen Abtrennung von Valenzelektronen, verknüpft, warum setzt sie sich nicht längere Zeit in der Form einer Phosphoreszenz fort? Hierauf ist zu antworten, daß in diesem Falle die total abgetrennten Valenzelektronen in der Umgebung ihrer Bindungsstelle nicht oder nur sehr schwach gebunden und darum, sei es von selbst, sei es unter dem Einfluß der thermischen Stöße, sofort wieder nach ihrer Bindungsstelle zurückkehren; im Falle der Phosphoreszenz dagegen ist die molekulare Umgebung des phosphoreszenzfähigen Moleküls derartig, daß die total abgetrennten Valenzelektronen ziemlich fest an sie — man könnte sogar an eine konstitutiv-chemische Bindung denken — gebunden werden und darum dank den sie wieder freimachenden thermischen Stößen von Molekülen erst Elektron nach Elektron wieder in ihre ursprüngliche Bindung zurückkehren können. Es ist darum aus unseren theoretischen Anschauungen zu folgern, daß einerseits durch starke Erniedrigung der Temperatur Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur nur fluoreszieren, nicht phosphoreszieren, zur Phosphoreszenz gebracht werden können, daß andererseits Substanzen, welche bereits bei gewöhnlicher Temperatur phosphoreszieren, durch Temperaturerhöhung zu einer Annäherung an die Fluoreszenz, also zu einer schnelleren Ausgabe ihres Phosphoreszenzlichts veranlaßt werden können. Beide Folgerungen werden in der Tat durch die Erfahrung bestätigt. Es sei in dieser Hinsicht verwiesen auf die Arbeiten

1) Ph. Lenard u. S. Saeland, Ann. d. Phys. **28**, 476, 1909. Vgl. Ph. Lenard, K. Onnes u. W. E. Pauli, Proc. Amsterd. **12**, 157, 1909.

von E. Wiedemann[1]), E. Wiedemann und G. C. Schmidt[2]), E. L. Nichols und E. Merritt[3]), Ph. Lenard und V. Klatt[4]), J. de Kowalski[5]), H. und J. Becquerel und K. Onnes[6]), R. C. Gibbs[7]), J. de Kowalski und J. Dzierzbicki[8]). Insofern der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit des An- und Abklingens der Phosphoreszenz, auf ihre spektrale Intensitätsverteilung und auf die Breite[9]) der Banden mediumdynamischer Natur ist, kann hier nicht näher auf ihn eingegangen werden. Auch kann hier nicht weiter die schwierige und zunächst untergeordnete Frage nach denjenigen Bedingungen in der Umgebung eines phosphoreszenzfähigen Moleküls behandelt werden, welche maßgebend sind für die längere Festhaltung der durch das Licht total abgetrennten Elektronen. Und insofern die Phosphoreszenz lediglich denjenigen Spezialfall der Fluoreszenz darstellt, bei welchem die total abgetrennten Valenzelektronen in der Umgebung des zugeordneten Moleküls festgehalten werden, sei er nicht weiter speziell diskutiert, um so weniger, als die chemische Konstitution der meisten bis jetzt untersuchten Phosphore noch nicht aufgeklärt ist. Es sei in diesem Zusammenhange nur noch verwiesen auf die neueren Arbeiten von Bruninghaus[10]) über die Phosphoreszenz.

---

1) E. Wiedemann, Eders Jahrb. **6**, 208, 1892; Wied. Ann. **41**, 299, 1890. Vgl. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **56**, 204, 1895. M. Geiger, Abh. d. naturf. Ges. Nürnberg **16**, 1, 1906.

2) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **56**, 201, 1895.

3) E. L. Nichols u. E. Merritt, Phys. Rev. **18**, 120, 355, 1904; Phys. Rev. **32**, 38, 1911. E. L. Nichols, Proc. Amer. Phil. Soc. **49**, 267, 1910.

4) Ph. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. **15**, 425, 525, 633, 1904.

5) J. de Kowalski, C. R. **145**, 1270, 1907; **148**, 211, 1908; **151**, 810, 1910; Arch. sc. phys. et nat. **30**, 305, 1910.

6) H. u. J. Becquerel u. K. Onnes, Proc. Amsterd. **12**, 76, 1909.

7) R. C. Gibbs, Phys. Rev. **28**, 361, 1909; **30**, 377, 1910; **31**, 463, 1910.

8) J. de Kowalski u. J. Dzierzbicki, Arch. sc. phys. et nat. **28**, 227, 1909; C. R. **152**, 83, 1911.

9) H. Becquerel, C. R. **144**, 459, 671, 1907; H. u. J. Becquerel u. K. Onnes, Proc. Amsterd. **12**, 76, 1909; Ann. chim. et phys. **20**, 145, 1910.

10) L. Bruninghaus, C. R. **144**, 839, 1040, 1907; **14**, 1124, 1375, 1909; Ann. chim. et phys. **20**, 519, 1910; **21**, 210, 1910.

Was die optische Seite der Fluoreszenz betrifft, so sind zunächst folgende Tatsachen auf Grund unserer Fluoreszenzhypothese zu deuten. Läßt man ein Bündel homogenen polarisierten Lichts in einem isotropen fluoreszenzfähigen Körper verlaufen, von dem es in einer kurzwelligen Bande absorbiert wird, so wird nach allen Richtungen Fluoreszenzlicht emittiert, dieses ist bei anisotropen Körpern unpolarisiert[1]) und enthält außer der Wellenlänge des erregenden Lichts im allgemeinen noch eine große Anzahl anderer Wellenlängen.

Daß das vom lichtelektrischen Effekt begleitete Fluoreszenzlicht unpolarisiert ist, auch wenn das erregende Licht polarisiert ist, folgt nach unserer Hypothese aus dem Umstande, daß die Orientierung der Lichtschwingungen bei der Wiederanlagerung der total abgetrennten Valenzelektronen nicht gekoppelt ist mit der zeitlich vorangehenden Lichtabsorption, vielmehr von Elektron zu Elektron nach den Zufälligkeiten seiner Umgebung bei der Wiederanlagerung variiert.

Das Auftreten von weiteren Wellenlängen im Fluoreszenzlicht neben denjenigen des erregenden Lichts wird nach unserer Hypothese dadurch bewirkt, daß die Wiederanlagerung von Elektron zu Elektron auf verschiedene Arten, ja auch für dasselbe Elektron in einer Reihe zeitlich sich folgender Frequenzen sich vollziehen kann. Die Wellenlänge des absorbierten erregenden Lichts ist nur insofern hierbei von Bedeutung, als durch sie die Energiemenge, die bei der Wiederanlagerung in die optische Form zurückverwandelt wird und darum für die Emission in gewissen Bandenfrequenzen verfügbar ist, für das einzelne Valenzelektron nach dem Planckschen Elementargesetz vorgeschrieben wird.

1) Der Nachweis hierfür ist vor allem von G. C. Schmidt (Wied. Ann. **58**, 417, 1896; **60**, 740, 1897) geführt worden (vgl. L. Sohncke, Wied. Ann. **58**, 417, 1896. R. A. Millikan, Phys. Rev. **3**, 81, 177, 1895). Im Gegensatz hierzu gibt R. W. Wood (Phys. Zeitschr. **9**, 590, 1908) an, daß das Fluoreszenzlicht von Gasen bis zu 30 Proz. polarisiert sei. Eine Polarisation erscheint im Falle partieller Abtrennung der Valenzelektronen nach der hier angenommenen theoretischen Auffassung möglich.

Beim Vergleich der Wellenlängen des Fluoreszenzlichts mit der Wellenlänge des erregenden Lichts hat bereits Stokes festgestellt, daß jene im allgemeinen größer sind als diese. Der Streit um diese Stokessche Regel, die Frage, ob das Fluoreszenzlicht auch kleinere Wellenlängen enthalten könne als diejenige des erregenden Lichts, hat viele Autoren beschäftigt. Indes hat bereits Lommel[1]) diese Frage experimentell in positivem Sinne beantwortet und neuere Untersuchungen von E. L. Nichols und E. Merritt[2]) haben dies ebenfalls unzweifelhaft ergeben. Wenn nun auch dies der Fall ist, so ist immerhin merkwürdig, daß das Spektrum des Fluoreszenzlichts zwar nach längeren Wellen zu, gerechnet von der Wellenlänge des erregenden Lichts, sich beliebig weit erstrecken kann, daß es dagegen nach kürzeren Wellen zu die Wellenlänge des erregenden Lichts allgemein nur sehr wenig überschreitet und daß hinter dieser seine Intensität ohnedies im allgemeinen sehr klein ist.

Eine Deutung dieser Erscheinung oder der Stokesschen Regel liefert, wie A. Einstein[3]) zeigte, das Plancksche Elementargesetz. Ist nämlich λ_a die Wellenlänge des erregenden Lichts, so haben die in ihrer Frequenz absorbierten elementaren Energiebeträge die Größe $zh\frac{c}{\lambda_a}$ oder, wenn im allgemeinen $z = 1$ ist, die Größe $h\frac{c}{\lambda_a}$. Da nun bei dem elementaren Prozeß der Wiederanlagerung das absorbierte Energiequantum $h\frac{c}{\lambda_a}$ nicht vergrößert, sondern durch Teilung nur verkleinert werden kann, so muß zwischen der Wellenlänge λ_e einer Fluoreszenzfrequenz und derjenigen des erregenden Lichts die Beziehung bestehen $h\frac{c}{\lambda_e} \leq h\frac{c}{\lambda_a}$ oder $\lambda_a \leqq \lambda_e$. Der Umstand, daß auch dicht unterhalb λ_a eine geringe Fluoreszenzintensität sich zeigen kann, läßt sich entweder

1) F. Lommel, Pogg. Ann. **143**, 26, 1871; **159**, 514, 1876; Wied. Ann. **3**, 113, 1878.

2) E. L. Nichols u. E. Merritt, Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 174, 1905.

3) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 144, 1905.

daraus erklären, daß an einigen Valenzelektronen mehrere Energiequanten von der Größe $h\frac{c}{\lambda_a}$ absorbiert werden, oder daraus, daß der elementare absorbierte Energiebetrag durch einen Zuwachs aus der thermisch-kinetischen Energie der Moleküle vergrößert werden kann. Für diese letztere Möglichkeit ist die Beobachtung von de Kowalski[1]) von Bedeutung, daß eine beträchtliche Temperaturerniedrigung ein Zurückweichen der Fluoreszenzintensität von den kürzesten Wellenlängen in ihrem Spektrum zur Folge hat.

Wir kommen nunmehr zu der Frage, welche Substanzen oder Molekülarten zu fluoreszieren vermögen. Hierauf gibt unsere Hypothese die Antwort, daß die Fluoreszenzfähigkeit keine ausgezeichnete Eigenschaft einzelner chemischer Elemente oder Verbindungen ist, daß vielmehr die Atome aller Elemente und alle chemischen Verbindungen zu fluoreszieren vermögen. Denn an allen Atomen oder Molekülen kommen Valenzelektronen vor, diese besitzen kurzwellige Banden, mögen sie gesättigt, ungesättigt oder gelockert sein, und wird in diesen Licht zur Absorption gebracht, so werden die Valenzelektronen partiell oder total abgetrennt und liefern dann bei der Wiederanlagerung Fluoreszenz. Für den Nachweis der Fluoreszenz bei den Valenzelektronen eines beliebigen Atoms in einem beliebigen Molekül handelt es sich also darum, einerseits in den kurzwelligen Banden dieser Elektronen Licht zur Absorption zu bringen, andererseits das Fluoreszenzlicht durch eine geeignete Methode zur Beobachtung zu bringen. Liegen jene Banden im Sichtbaren, so sind diese Aufgaben leicht zu lösen und darum liegen die meisten bis jetzt bekannten Fluoreszenzspektra im Sichtbaren. Liegen die Banden zwischen 380 und 190 $\mu\mu$, also im zugänglichen Ultraviolett, so ist die Aufgabe des Nachweises der Fluoreszenz bereits schwieriger, insofern das Fluoreszenzlicht in spektraler Zerlegung beobachtet werden muß und auch intensives erregendes Licht im Gebiete der Absorptionsbanden nicht immer

1) J. de Kowalski, Krak. Anz. 1910, S. 12.

leicht herzustellen ist. Indes haben sich auch im zugänglichen Ultraviolett im Anschluß an die ultraviolette Fluoreszenz des Benzols [1]) zahlreiche Fälle von Fluoreszenz nachweisen lassen. Daß in dem sehr schwer oder bis jetzt noch nicht zugänglichen Ultraviolett unterhalb 180 $\mu\mu$ außerordentlich zahlreiche Fälle von Fluoreszenz vorkommen werden, läßt sich nach den Darlegungen über die Lage der Bandenspektra als sehr wahrscheinlich vermuten; denn in diesem Gebiete liegen nicht bloß die kurzwelligen Banden der ungesättigten Valenzelektronen zahlreicher Elemente, sondern vor allem die kurzwelligen Banden der meisten gesättigten Valenzelektronen der chemischen Elemente.

Nach diesen allgemeinen Darlegungen über das Vorkommen der Fluoreszenz in kurzwelligen Banden seien einige Beispiele für ihr Auftreten bei Valenzelektronen verschiedener Art angeführt. Die ungesättigten Valenzelektronen der Atome des Quecksilberdampfes [2]) fluoreszieren in ultravioletten Banden, diejenigen der Atome des Natrium- und Kaliumdampfes [3]) im Sichtbaren. Die gelockerten Valenzelektronen der Kohlenstoffatome im Benzolring besitzen je nach der Stärke ihrer Lockerung Fluoreszenzbanden [4]) im Ultraviolett oder im Sichtbaren. Ein Beispiel für die Fluoreszenz gesättigter Valenzelektronen ist die ultraviolette Fluoreszenz [5]) (bei 186 $\mu\mu$) der zweiatomigen Sauerstoffmoleküle.

Gemäß den vorhergehenden Auseinandersetzungen hat die Frage wenig Sinn, welche Bedingungen die Konstitution eines Moleküls zu erfüllen habe, damit es fluoreszenzfähig sei. Allein die Tatsache, daß auch einatomige Moleküle zu fluoreszieren vermögen, beweist, daß eine spezifische Art der

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. **8**, 81, 1907.

2) W. N. Hartley, Proc. Roy. Soc. **76**, 428, 1905. R. W. Wood, Phys. Zeitschr. **10**, 425, 466, 1909. W. Steubing, Phys. Zeitschr. **10**, 787, 1909.

3) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **57**, 447, 1896.

4) J. Stark, Phys. Zeitschr. **8**, 81, 1907. J. Stark u. R. Meyer, Ebenda **8**, 250, 1907. H. Ley u. K. Engelhardt, Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 1, 1900.

5) W. Steubing, Ann. d. Phys. **33**, 553, 1910.

wechselseitigen Bindung mehrerer Atome in einem Molekül keine notwendige Bedingung der Fluoreszenzfähigkeit ist. Jene Frage ist vielmehr dahin abzuändern, welche Bedingungen die Konstitution eines Moleküls zu erfüllen habe, damit es in einem bestimmten Gebiet des Spektrums, im zugänglichen Ultraviolett oder im Sichtbaren, Fluoreszenzbanden besitzt. Aber da der Zusammenhang der Fluoreszenz mit der Absorption in kurzwelligen Banden als sicher erwiesen gelten darf und da die Absorptionsbanden leichter als die Fluoreszenzbanden aufgefunden und ausgemessen werden können, so ist es zweckmäßiger, die Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Lage von Fluoreszenzbanden und der molekularen Konstitution zu ersetzen durch die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Absorptionsspektrum und Konstitution. Dagegen verbleibt der Fluoreszenz im Kapitel der optischen Charakteristik der molekularen Konstitution das weiter unten gestreifte Problem des Einflusses der Konstitution auf die Intensität der Fluoreszenz.

Wenn demnach in chemischer Hinsicht die Untersuchung der Fluoreszenz hinter derjenigen der Absorption zurückzutreten hat, so dürften die Erscheinungen der Fluoreszenz in physikalischer Hinsicht neben der Bedeutung, welche sie schon jetzt für die Valenzhypothese und das Plancksche Elementargesetz haben, noch von großer Bedeutung für die Erforschung der Dynamik der Schwingungen der Valenzelektronen werden. Daß nämlich zwischen den Frequenzen einer Bande ein gewisser Zusammenhang existiert, läßt sich bereits aus der strukturellen Zusammengehörigkeit der Frequenzen der Bande vermuten. Daß in der Tat ein dynamischer oder energetischer Zusammenhang zwischen Bandenfrequenzen, ja sogar zwischen Banden verschiedener Art vorhanden ist, folgt aus den Erscheinungen der gekoppelten Fluoreszenz. Wie bereits (§ 21) erwähnt wurde, teilte der Verfasser die Banden in zwei Arten, in kurz- und in langwellige; in ersteren nimmt sowohl in Absorption wie in Emission die Intensität in der Richtung von kleineren nach größeren Wellenlängen zu ab, in letzeren dagegen in umgekehrter Richtung.

Nun vermutete der Verfasser[1]), daß die kurzwelligen und die langwelligen Banden eines Valenzelektrons dynamisch derartig miteinander gekoppelt sind, daß die Frequenzen der kurzwelligen Banden den Beschleunigungen eines Valenzelektrons im Perihel, diejenigen der langwelligen Banden den Beschleunigungen im Aphel der Bahn der Wederanlagerung zuzuordnen seien. Aus dieser Arbeitshypothese in Verbindung mit dem Planckschen Elementargesetz ergaben sich nachstehende Folgerungen. Die Emission von Licht in den Frequenzen einer kurzwelligen Bande ist notwendig begleitet von einer gleichzeitigen Emission von Licht in Frequenzen der gekoppelten langwelligen Bande. Wird in einer Frequenz einer kurzwelligen Bande ein Energiequantum absorbiert, so ist dieses so groß, daß es durch Teilung bei der Wiederanlagerung des von ihm partiell oder total abgetrennten Elektrons mehrere kleinere Frequenzen der kurz- und gekoppelten langwelligen Bande zu liefern vermag. Die Absorption von Licht in einer kurzwelligen Bande hat also Fluoreszenz in dieser und in der gekoppelten langwelligen Bande zur Folge; dagegen vermag die Absorption von Licht in einer langwelligen Bande nicht die Fluoreszenz in der gekoppelten kurzwelligen Bande anzuregen. Die Lichtabsorption in einer langwelligen Bande vermag diese selber nicht zu merkbarer Fluoreszenz anzuregen. Einmal ist nämlich die Zahl derjenigen Valenzelektronen, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur infolge von thermischen Stößen der Moleküle im Aphel von Schwingungsbahnen befinden, relativ klein zur Gesamtzahl der Elektronen eines endlichen Aggregats und darum ist dessen Absorption in der langwelligen Bande wenig intensiv. Sodann unterliegen eben diese Elektronen zu der Zeit, in welcher ihnen Frequenzen der momentanen Aphelstellungen eigen sind, gerade dem Zusammenstoß mit benachbarten Molekülen und können oder müssen an diese die absorbierten Energiequanten in Form von kinetischer Energie abgeben, können sie als nicht in

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. **9**, 85, 1908.

Form von Fluoreszenzlicht wieder ausstrahlen. Was dagegen die kurzwellige Bande betrifft, so befindet sich der größte Teil der Valenzelektronen eines endlichen Aggregats in ihrer Bindungsstelle oder in deren unmittelbaren Nähe, also in Perihelstellungen; darum ist die Absorption in einer kurzwelligen Bande bei gewöhnlicher Temperatur viel intensiver als in der gekoppelten langwelligen Bande; und es können absorbierte Energiequanten das Valenzelektron partiell oder total abtrennen, wenig gestört von molekularen Zusammenstößen.

Die vorstehenden Anschauungen sind so speziell, daß sie sich gegenüber weiteren Erfahrungen kaum halten lassen werden. Indes haben sie zur Auffindung oder Zusammenordnung nachstehender Erfahrungen über die gekoppelte Fluoreszenz Dienste geleistet und mögen in dieser Hinsicht weitere Anregungen geben, sei es zu ihren Gunsten oder Ungunsten.

Wird Quecksilberdampf durch Lichtabsorption in seinen kurzwelligen ultravioletten Banden zur Fluoreszenz[1]) in diesen angeregt, so zeigt sich auch Fluoreszenz in sichtbaren langwelligen Banden. Während die Absorption in jenen bereits in Schichten von 1 cm und einigen mm Druck erheblich ist, läßt sie sich in diesen an einer 8 m langen Schicht von 750 mm Druck noch nicht sicher feststellen.

Die Carbonylgruppe, genauer ein sehr wenig gesättigtes Valenzelektron des Sauerstoffatoms in ihr, besitzt bei aliphatischen Ketonen, z. B. dem Diacetyl $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, eine langwellige Absorptionsbande im Blau und Violett und außerdem eine kurzwellige Bande zwischen 300 und 240 $\mu\mu$. Die Absorption in dieser ist viel intensiver als in jener. Lichtabsorption in der langwelligen Bande hat keine Fluoreszenz[2]) in dieser zur Folge, da-

1) W. Steubing, Phys. Zeitschr. **10**, 787, 1909. Frühere Beobachtungen über die Fluoreszenz des Quecksilberdampfes: W. N. Hartley, Proc. Roy. Soc. **76**, 428, 1905. R. W. Wood, Phys. Zeitschr. **10**, 425, 466, 1909.

2) J. Stark u. W. Steubing, Phys. Zeitschr. **9**, 661, 1908. Über die Beobachtung der Fluoreszenz in der ultravioletten Absorptionsbande des Diacetyls wird Herr Gelbke (Aachen) noch genauere Mitteilungen machen.

gegen zieht die Lichtabsorption in der kurzwelligen Bande sowohl Fluoreszenz in ihr wie in der langwelligen Bande nach sich.

Auch die Erscheinung, welche R. W. Wood[2]) Resonanzfluoreszenz nennt, ist, wie der Verfasser nach Auffindung der vorstehenden Beispiele von gekoppelter Fluoreszenz erkannte, ein Fall der Koppelung von kurz- und langwelligen Banden. So hat R. W. Wood bei Erregung der Fluoreszenz des Natriumdampfes mit homogenem Licht die in der Fig. 32 untereinander liegenden Fluoreszenzspektra erhalten. Die oberste Skala in ihr gibt die Wellenlänge λ an; die Lage des erregenden Lichts im Spektrum

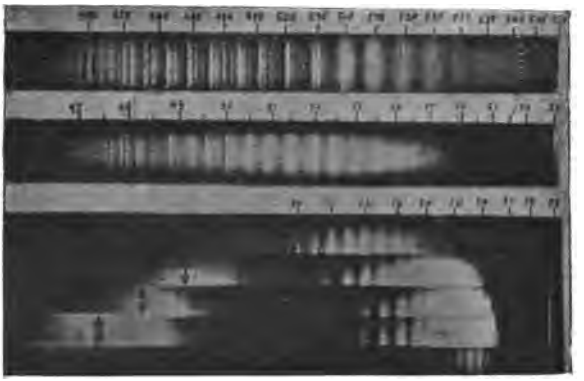


Fig. 32.

ist durch einen Pfeil angedeutet. Wie man sieht, setzt sich jedes Fluoreszenzspektrum aus kurzwelligen und langwelligen Banden zusammen; das erregende Licht liegt immer in jenen. Absorption in den roten langwelligen Banden hat keine Fluoreszenz zur Folge. Was die Intensität der Absorption betrifft, so erscheint sie bei mäßiger Schichtdicke und niedrigem Dampfdruck zuerst in den blauen und grünen, d. h. den kurzwelligen Banden, und erst bei

2) R. W. Wood, Phil. Mag. **4**, 425, 1902; **6**, 259, 1903; **10**, 52, 513, 1905; Physik. Zeitschr. **9**, 450, 1908; **11**, 1195, 1910.

sehr viel höherer Dampfdichte in den roten und gelben, d. h. langwelligen Banden.

Ähnliche Beobachtungen machte R. W. Wood[1]) bei der Fluoreszenz des Joddampfes. Diese kann nicht durch Lichtabsorption in den roten Banden, wohl aber durch die Absorption in den kurzwelligen Banden zwischen 480 und 500 $\mu\mu$ angeregt werden. Bei Steigerung der Dichte des Joddampfes, ausgehend von niedrigen Werten, erscheint die Absorption erst in diesen Banden und erst bei höheren Werten im roten Teil des Spektrums.

§ 38. Emission im Bandenspektrum infolge des Stoßes von Kathoden- und Kanalstrahlen.

Im Falle der Fluoreszenz wird die totale oder partielle Abtrennung der Valenzelektronen, welche ihrer Wiederanlagerung vorauszugehen hat, durch die Absorption eines Betrages von Lichtenergie durch das einzelne Elektron bewirkt. Ein anderer Fall der Anregung der Lichtemission im Bandenspektrum besteht darin, daß die partielle oder totale Abtrennung der Valenzelektronen durch den Stoß materieller Teilchen erfolgt. Hierbei übernimmt das gestoßene Valenzelektron, indem es von seiner Bindungsstelle fortgedrängt wird, einen Energiebetrag aus der kinetischen Energie des stoßenden Teilchens und formt ihn in potentielle Energie relativ zu seiner Bindungsstelle oder, wenn es total abgetrennt wird, zum Teil auch in eigene kinetische Energie um, dank welcher es dann als freies Elektron oder Kathodenstrahl von seiner Bindungsstelle fortläuft. Das stoßende materielle Teilchen kann ein freies Elektron, ein positives oder neutrales Atom oder Molekül sein; Bedingung ist nur, daß seine kinetische Energie groß genug ist, um ein Energiequantum von der Größe des Lichtquantums einer Schwingungsfrequenz des Elektrons abzugeben. Das gestoßene Valenzelektron kann an dem stoßenden Atom oder Molekül selber sitzen; es wird dann durch dessen Stoß ein Teil seiner

1) R. W. Wood, Phys. Zeitschr. **11**, 1195, 1910.

kinetischen Energie in potentielle Energie des Valenzelektrons relativ zu seinem Molekül umgeformt. Weiter kann gemäß unserer Theorie die Emission in allen Arten von Bandenspektren durch den Stoß materieller Teilchen angeregt werden, so im Bandenspektrum des totalen Valenzfeldes gesättigter, ungesättigter und gelockerter Elektronen und auch im ultraroten Bandenspektrum der partiellen Valenzfelder gesättigter Elektronen sowie endlich auch in dem intermolekularen Bandenspektrum flüssiger und kristallinischer Körper.

Ist bei Anregung der Schwingungen der totalen Valenzfelder der Elektronen durch Stoß der von dem Elektron aufgenommene Energiebetrag so groß, daß es total abgetrennt wird, so ist die Emission im Bandenspektrum offenbar begleitet von einer Ionisierung des Molekülaggregats. Dieser Fall der totalen Abtrennung vermag offenbar dann einzutreten, wenn die Geschwindigkeit der stoßenden Teilchen beträchtlich groß ist. Demgemäß ist zu erwarten, daß der Verlauf von Kathodenstrahlen in der positiven Säule (kinetische Energie größer als $1 \cdot 10^{-11}$ erg.) und in der negativen Glimmschicht (kinetische Energie größer als $1 \cdot 10^{-10}$ erg.), ferner der Verlauf der Kanalstrahlen vor und hinter der Kathode mit einer Ionisierung des Gases und einer gleichzeitigen Emission des Bandenspektrums verknüpft ist. Dies ist, wie allgemein bekannt ist, bei allen Gasen der Fall. Eine Ausnahme hiervon machen nur insofern die Edelgase, als sie im sichtbaren und zugänglichen ultravioletten Teil des Spektrums keine Banden besitzen. Daß aber die positive Säule, die negative Glimmschicht und die Kanalstrahlen in ihnen ebenfalls ein Bandenspektrum in dem bis jetzt unzugänglichen Ultraviolett neben der beobachteten Ionisierung aufweisen, ist zu vermuten.

Wie ebenfalls zu erwarten ist und die Erfahrung bestätigt, bringen die α-Strahlen auf ihrem Wege durch ein Aggregat von Molekülen, indem sie beim Durchlaufen der Atome Valenzelektronen (sekundäre Kathodenstrahlen) von $3 \cdot 10^8$ cm sec^{-1} aus ihnen heraus-

stoßen und sie ionisieren, das Bandenspektrum der durchlaufenen Moleküle zur Emission, so in Stickstoff dessen Bandenspektra[1]).

Die meisten Beobachtungen über die Lichtemission im Bandenspektrum infolge des Stoßes von Kathoden- oder Kanalstrahlen wurden an Gasen und Dämpfen angestellt. Auf Grund unserer Anschauungen ist ohne weiteres verständlich, daß die Valenzelektronen, auch wenn sich ihre Moleküle im flüssigen und kristallinischen Zustand befinden, durch den Stoß von Kathoden- oder Kanalstrahlen zur Emission ihrer Bandenspektra veranlaßt werden können. Hierüber liegen in der Tat auch bereits zahlreiche Beobachtungen von verschiedenen Autoren vor, so über die Erregung von Lichtemission durch Kathodenstrahlen Arbeiten von E. Becquerel[2]), W. Crookes[3]), L. de Boisbaudran[4]), E. Wiedemann[5]), E. Wiedemann und G. C. Schmidt[6]), H. Ebert und E. Wiedemann[7]), E. Goldstein[8]), E. E. Brooks[9]), A. Schmauß[10]),

1) W. and Lady Huggins, Proc. Roy. Soc. **72**, 196, 409, 1903; **76**, 488, 1905; **77**, 130, 1905. B. Walter, Ann. d. Phys. **17**, 367, 1905; **19**, 1030, 1906; **20**, 327, 1906. B. Walter und R. Pohl, Ann. d. Phys. **18**, 406, 1905. R. Pohl, Ann. d. Phys. **17**, 375, 1905; Verh. d. D. Phys. Ges. **24**, 457, 1905. W. Marckwald und K. Herrmann, Verh. d. D. Phys. **7**, 227, 1905. F. Himstedt und G. Meyer, Phys. Zeitschr. **6**, 688, 1905; **7**, 762, 1906. J. Stark, Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 147, 1905; Phys. Zeitschr. **7**, 892, 1906. J. Stark und F. Giesel, Phys. Zeitschr. **8**, 580, 1907. Vergl. R. Pohl, Bericht über die Lichtemission von Gasen vor radioaktiven Substanzen. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 100, 1907.

2) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. **55**, 5, 1859; C. R. **92**, 1283, 1881; **101**, 205, 1885; **103**, 1098, 1224, 1886; **104**, 334, 1887.

3) W. Crookes, Phil. Trans. **170**, 135, 641, 1879; Proc. Roy. Soc. **32**, 206, 1881; **42**, 25, 111, 1887; Nat. **24**, 89, 1881; **35**, 425, 447, 1887.

4) L. de Boisbaudran, C. R. **103**, 330, 468, 478, 629, 1064, 1107, 1886; **104**, 554, 824, 1584, 1680, 1887; **105**, 47, 206, 261, 301, 343, 784, 1228, 1887; **106**, 452, 1386, 1708, 1781, 1888; **107**, 311, 468, 490, 1888.

5) E. Wiedemann, Wied. Ann. **9**, 157, 1880.

6) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wied. Ann. **54**, 604, 1895; **56**, 18, 201, 1895; vergl. W. Arnold, Wied. Ann. **61**, 313, 1897.

7) H. Ebert und E. Wiedemann, Wied. Ann. **50**, 221, 1893.

8) E. Goldstein, Berl. Ber. 1876, 279; 1900, 818; Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 156, 185, 1904; **9**, 598, 1907; **12**, 376, 1910.

9) E. E. Brooks, Chem. News **62**, 239, 1890; **64**, 30, 1891.

10) A. Schmauß, Phys. Zeitschr. **3**, 85, 1901.

Ph. Lenard[1]), A. Wehnelt[2]), A. Pochettino[3]), P. Schuhknecht[4]), L. Matout[5]), H. W. Morse[6]), E. Gehrcke und O. Reichenheim[7]), H. Konen[8]), O. Reichenheim[9]), O. Fischer[10]), E. L. Nichols und E. Merritt[11]), G. Urbain[12]). Eingehende überwiegend chemische Untersuchungen über die Lichtemission seltener Erden infolge des Stoßes von Kathodenstrahlen sind von W. Crookes, L. de Boisbaudran, A. Bettendorf, E. Demarçay, W. Muthmann und E. Baur, E. Baur und R. Marc und G. Urbain ausgeführt worden. Mit der Erregung der Lichtemission durch den Stoß von Kanalstrahlen beschäftigen sich Arbeiten von W. Wien[13]), G. C. Schmidt[14]), J. Tafel[15]), V. Carlheim-Gyllensköld[16]). Die Lichtemission fester und flüssiger Körper infolge des Stoffes der α- und β-Strahlen radioaktiver Elemente ist untersucht worden von H. Becquerel[17]), F. Giesel[18]), W. Marckwald[19]), O. Rosenheim[20]), P. Curie[21]), Ch. Baskerville und L. B. Lockhart[22]),

1) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. **12**, 449, 1903.
2) A. Wehnelt, Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 255, 1903.
3) A. Pochettino, N. Cim. **8**, 438, 1904; **18**, 245, 1909.
4) P. Schuhknecht, Diss. Leipzig 1905.
5) L. Matout, Le Rad. **4**, 20, 1907.
6) H. W. Morse, Proc. Amer. Acad. **43**, 1, 1907.
7) E. Gehrcke u. O. Reichenheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 593, 1907.
8) H. Konen, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 774, 1907.
9) O. Reichenheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 45, 1909.
10) O. Fischer, Diss. Bonn 1908.
11) E. L. Nichols und E. Merritt, Phys. Rev. **28**, 349, 1908.
12) G. Urbain, Ann. chim. et phys. **18**, 222, 289, 1909.
13) W. Wien, Phys. Zeitschr. **3**, 440, 1901.
14) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **9**, 703, 1902; **13**, 622, 1904.
15) J. Tafel, Ann. d. Phys. **11**, 613, 1903; **14**, 206, 1904.
16) V. Carlheim-Gyllensköld, Arkiv f. Mat., Astr. och Fys. **44**, 44, 1908.
17) H. Becquerel, C. R. **129**, 912, 1899; **138**, 184, 1904.
18) F. Giesel, Wied. Ann. **69**, 91, 1899.
19) W. Marckwald, Chem.-Ztg. **26**, 895, 1902.
20) O. Rosenheim, Chem. News **86**, 247, 1902.
21) P. Curie, Ann. chim. et phys. **1**, 409, 1903; Phys. Zeitschr. **5**, 281, 313, 345, 1904.
22) Ch. Baskerville und L. B. Lockhart, Amer. Journ. **20**, 95, 1905.

H. Greinacher[1]), G. F. Beilby[2]), Ch. Jensen[3]), E. Regener[4]), St. Meyer[5]), E. Mardsen[6]), E. Rutherford[7]).

Die partielle oder totale Abtrennung von Valenzelektronen durch den Stoß von Kathoden- und Kanalstrahlen mag bei großer kinetischer Energie derselben zum Teil durch sie selber (primäre Strahlen), zum Teil durch die sekundären Kathodenstrahlen erfolgen, welche durch die von jenen bewirkte totale Abtrennung von Valenzelektronen entstehen. So überlagert sich in der negativen Glimmschicht in der Regel die Emission im Bandenspektrum von seiten der schnellen primären und diejenige von seiten der langsamen sekundären Kathodenstrahlen.

Bei der Anregung der Emission der Bandenspektra gesättigter Valenzelektronen durch den Stoß von Kathoden- und Kanalstrahlen, also dann, wenn diese auf mehratomige Meleküle stoßen, tritt leicht der Fall ein, daß infolge der totalen Abtrennung der gesättigten Valenzelektronen, welche die Atome in den Molekülen zusammenhalten, diese zersetzt werden. Dahingehende Beobachtungen wurden in der Tat in fast allen untersuchten Fällen gemacht; es ist dies ein Umstand, welcher die Zuordnung der von Kathoden- oder Kanalstrahlen zur Emission gebrachten Bandenspektren zu bestimmten molekularen Trägern äußerst erschwert und die größte Vorsicht hierbei zur Pflicht machen muß.

Interessant ist die Tatsache, daß die schnellen Kathodenstrahlen, welche in der negativen Glimmschicht verlaufen, und schnelle Kanalstrahlen und darum auch die α-Strahlen neben den Banden, welche die langsamen Strahlen der positiven Säule zur Emission bringen, auch noch die Emission weiterer Bauden veranlassen. Insofern diese zuerst an der negativen Glimmschicht, so in Stickstoff und

1) H. Greinacher, Phys. Zeitschr. **7**, 225, 1906.
2) G. F. Beilby, Proc. Roy. Soc. **74**, 506, 1905.
3) Ch. Jensen, Zeitschr. f. wiss. Phot. **5**, 187, 1907.
4) E. Regener, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 351, 1908.
5) St. Meyer, Phys. Zeitschr. **10**, 483, 1909.
6) E. Mardsen, Proc. Roy. Soc. **83**, 548, 1910.
7) E. Rutherford, Proc. Roy. Soc. **83**, 561, 1910.

Sauerstoff, beobachtet worden sind, heißen sie „negative" Banden und jene „positiv", weil sie im Spektrum der positiven Säule auftreten. Wie zur Erklärung des Auftretens zweier Serienspektra für langsame und schnelle Kathodenstrahlen, so bieten sich auch hier zwei Wege zur Deutung jener Tatsache auf Grund unserer Hypothesen. Es mögen nämlich die negativen Banden bei der Wiederanlagerung eines zweiten oder dritten schwerer abtrennbaren Valenzelektrons an ein Atom emittiert werden, das bereits ein oder mehr Valenzelektronen verloren hat; oder es mögen die negativen Banden abtrennbaren tiefer im Atom liegenden Elektronen (inneren Valenzelektronen) zuzuordnen sein, zu denen die stoßenden Strahlen erst bei größerer kinetischer Energie vorzudringen vermögen, als die Kathodenstrahlen der positiven Säule besitzen.

Zum Schluß sei von der Erregung der Bandenemission durch den Stoß von Kathoden- und Kanalstrahlen ein Schluß auf die Temperaturstrahlung im Bandenspektrum gezogen. Infolge des thermischen Zustandes besitzen die Moleküle und auch die freien Elektronen eines Körpers, wenigstens im gasförmigen Zustand, eine Geschwindigkeit, deren Richtung und Größe im allgemeinen von Molekül zu Molekül variiert. Je mehr die Temperatur steigt, desto mehr Moleküle (Elektronen, positive und neutrale Moleküle) kommen vor, deren Geschwindigkeit so groß ist, daß sie beim Zusammenstoß mit anderen Molekülen deren Valenzelektronen oder ihre eigenen zur Lichtemission in dem ihnen eigentümlichen Bandenspektrum zu veranlassen vermögen. Auf diese Weise kommt die Emission von Bandenspektren in Flammen zustande. Man hat indes auch in diesem Falle mit größter Vorsicht die an Flammen beobachteten Bandenspektra bestimmten molekularen Trägern zuzuordnen, da bei ihrer hohen Temperatur infolge von Dissoziationen und Neubindungen leicht neue Molekülarten aus den in die Flamme eingeführten Molekülen bei niedriger Temperatur entstehen. Ein lehrreiches Beispiel in dieser Hinsicht sind die ersten ultravioletten Sauerstoffbanden[1]), die wahrschein-

1) Vergl. W. Steubing, Ann. d. Phys. **33**, 553, 1910; **34**, 1008, 1911; H. Kayser, Ebenda **34**, 498, 1911.

lich dem einatomigen Sauerstoffmolekül zuzuordnen sind; man hat bis in die neueste Zeit das Wassermolekül irrtümlich als ihren Träger angenommen und sie darum ultraviolette Wasserdampfbanden genannt.

§ 39. Einfluß benachbarter Radikale und Moleküle auf die Emission und Absorption im Bandenspektrum.

Die Banden der Absorption und somit auch der Emission eines Moleküls werden, wie oben (§ 20) dargelegt wurde, in ihrer spektralen Lage im allgemeinen verschoben, wenn in das Molekül an die Stelle gewisser Atome oder Radikale andere Atome oder Atomgruppen eingeführt werden, und zwar auch die Banden solcher Valenzelektronen oder Teile des Moleküls, welche dem substituierten Teil gar nicht angehören. So werden die ultravioletten Banden der gelockerten Valenzelektronen des Benzolringes, durch Ersatz eines Wasserstoffes am Ring durch verschiedenartige Atomgruppen verschieden weit nach längeren Wellen verschoben. Wie nun H. Ley und K. Engelhardt[1]) beim Vergleich der Intensitäten der Fluoreszenz verschiedener Benzolderivate erkannten, üben verschiedenartige Radikale außer jener verschiebenden Wirkung einen verschieden großen Einfluß auf die Intensität der Fluoreszenz der gelockerten Valenzelektronen des Benzolringes infolge ihrer Nachbarschaft aus. Und zwar ist die Fluoreszenz für die Halogene, für die Carboxyl- und Nitrogruppe erheblich schwächer als für die Methoxyl-, Hydroxyl-, Cyan- und Aminogruppe als Substituenten; die Einführung von Brom an die Stelle eines Wasserstoffes schwächt die Fluoreszenz mehr als diejenige von Chlor und Jod noch mehr als Brom.

Wie benachbarte Radikale desselben Moleküls können nun auch fremde Moleküle die Fluoreszenz der Valenzelektronen eines Moleküls schwächen. So beobachtete F. S. Elston[2]), daß die von E. Wiedemann und G. C. Schmidt[3]) aufgefundene Fluoreszenz

1) H. Ley und K. Engelhardt, Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 1, 1900.
2) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wied. Ann. **56**, 18, 1895.
3) F. S. Elston, Astrophys. Journ. **25**, 155, 1907.

des Anthrazendampfes durch den Zusatz von Gasen geschwächt wird. Das gleiche fand R. W. Wood für die Fluoreszenz des Quecksilberdampfes. Eingehende Untersuchungen über diese Erscheinung stellten dann R. W. Wood[1]) und R. W. Wood und J. Franck[2]) an. Es ergab sich, daß die Intensität der Fluoreszenz des Joddampfes durch den Zusatz eines Gases um so mehr geschwächt wird, je größer dessen Partialdruck und Molekular-

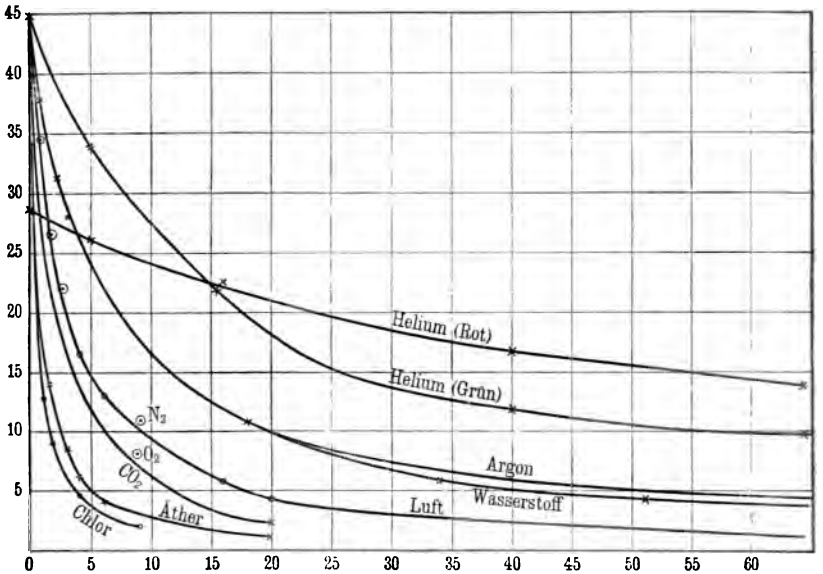


Fig. 33.

gewicht ist und je mehr sein Molekül die Tendenz hat, negative Elektronen anzulagern. Fig. 33 stellt die von den genannten Autoren erhaltenen Resultate graphisch dar; der Partialdruck des Zusatzgases ist in ihr als Abszisse, die Intensität der Fluoreszenz des Joddampfes bei Zimmertemperatur als Ordinate eingetragen.

Ähnlich wie die Lichtemission infolge von Lichtabsorption

1) R. W. Wood, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 12, 1911.
2) R. W. Wood und J. Franck, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 79, 1911.

wird auch die Lichtemission infolge des Stoßes materieller Teilchen durch benachbarte Moleküle beeinflußt, z. B. die Emission des Bandenspektrums durch die positive Säule. So hat P. Lewis[1]) festgestellt, daß die Intensität der Bandenlinien des Stickstoffs beträchtlich durch den Zusatz von etwas Sauerstoff beeinflußt wird. Und B. Walter und R. Pohl[2]) haben beobachtet, daß die Emission des Bandenspektrums von Stickstoff durch α-Strahlen infolge der Anwesenheit von relativ wenig Sauerstoff erheblich geschwächt wird. Dieser Einfluß des Zusatzgases ist nicht allein aus dem Umstand zu erklären, daß die Moleküle des Zusatzgases einen Teil der lichterregenden Stöße der Kathoden- oder α-Strahlen abfangen; das Verhältnis des Partialdruckes des Zusatzgases zum Gesamtdruck war nämlich bei diesen Beobachtungen sehr viel kleiner als das Verhältnis der Abnahme der Lichtintensität zur anfänglichen Intensität. Freilich ist das elektrische Leuchten gemischter Gase ein komplizierter Vorgang, in dem mehrere Faktoren zusammenwirken.

Der vorstehende Einfluß, den benachbarte Radikale oder Moleküle auf die Intensität der Lichtemission gewisser Valenzelektronen eines Moleküls ausüben, läßt sich zwanglos aus der hier angenommenen Hypothese über den Ursprung der Lichtemission im Bandenspektrum erklären[3]). Nach ihr kommt diese ja bei der Wiederanlagerung partiell oder total abgetrennter Valenzelektronen zustande, der Wiederanlagerung geht notwendig die partielle oder totale Abtrennung der Valenzelektronen voraus. Während der partiellen Abtrennung und auch während der Wiederanlagerung entfernt sich das einzelne Valenzelektron um mehr oder minder große Abstände von seiner Bindungsstelle im Molekül, noch mehr gilt dies für das total abgetrennte Elektron auf seinem unter Umständen langen Weg von seiner Bindungsstelle weg und wieder zurück. Bei der Entfernung von seiner Bindungsstelle kann nun das partiell oder total abgetrennte Elektron

1) P. Lewis, Wied. Ann. **69**, 398, 1899; Ann. d. Phys. **2**, 447, 1900.
2) B. Walter, Ann. d. Phys. **17**, 367, 1905.
3) J. Stark, Zeitschr. f. Elektroch. **13**, 514, 1911.

auf ein benachbartes Radikal oder Molekül treffen und von ihm angelagert werden; bei der Rückkehr nach seiner Bindungsstelle unter der Kraft von deren Seite muß dann das Elektron die angelagerte Masse wenigstens ein Stück seines Weges mitnehmen; hierdurch geht an diese ein Teil der potentiellen Energie des Elektrons in kinetische Form des angelagerten Teilchens über und somit für die Ausstrahlung in Form von Licht verloren. Diese Wirkung benachbarter Moleküle oder Radikale auf die Intensität der Lichtemission im Bandenspektrum gewisser Valenzelektronen wird sich einstellen, mögen die Elektronen durch die Absorption von Licht oder durch den Stoß materieller Teilchen partiell oder total abgetrennt worden sein.

In ähnlicher Weise läßt sich auch folgende Beobachtung von R. W. Wood und J. Franck[1]) aus unseren Anschauungen über die Emission im Bandenspektrum erklären. Bei Anregung der Fluoreszenz des Joddampfes mit dem homogenen Licht der grünen Quecksilberlinie erhielten sie für reinen Joddampf die Fluoreszenz in einer Woodschen Resonanzbande (§ 37), für Joddampf mit einem Zusatz von Helium dagegen das ganze Bandenspektrum, für Joddampf mit einem Zusatz eines die Intensität erheblich schwächenden Gases überwiegend nur die roten Banden. Aus dem alleinigen Auftreten der Fluoreszenz in einer Resonanzbande ist zu schließen, daß die fluoreszierenden Valenzelektronen nur partiell abgetrennt wurden; die Reihe der in diesem Falle möglichen Schwingungen bei der Wiederanlagerung wird durch die Größe des absorbierten Lichtquantums $e = h\,n_a$ bestimmt. Wird nun das an einem partiell abgetrennten Valenzelektron lokalisierte Energiequantum durch Abgabe eines Bruchteiles an ein fremdes Atom verkleinert und ist dieser Bruchteil von Elektron zu Elektron verschieden groß, so stehen für die Ausstrahlung in Form von Licht eine Reihe von Energiequanten zur Verfügung, die kleiner sind als $h\,n_a$, und die Wirkung des fremden Gases ist dann dieselbe wie, wenn nicht die Energiequanten einer Frequenz, sondern

1) R. W. Wood und J. Franck, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 84, 1911.

diejenigen einer Reihe kleinerer Frequenzen zur Absorption und somit zur Anregung zugehöriger Resonanzbanden verwendet worden wären. Und ist der schwächende Einfluß der Moleküle des Zusatzgases, also der Verlust von Energie von seiten der fluoreszierenden Elektronen an sie groß, dann können überwiegend nur mehr kleine Energiebeträge, also kleine Frequenzen ausgestrahlt werden.

Wie die Intensität der Emission, so können benachbarte Moleküle auch die Intensität der Absorption durch andere Moleküle beeinflussen. Hat sich nämlich Lichtenergie in den elementaren Oszillator eines Moleküls bei ihrer Fortpflanzung begeben, so mag sie ihn in unveränderter Form wieder verlassen und weiterlaufen, sie mag aber auch durch den Zusammenstoß ihres Trägers mit einem anderen Molekül aus der optischen in die kinetische Form übergeführt werden. Der letzte Fall wird um so häufiger eintreten, je häufiger die molekularen Zusammenstöße in der Volumen- und Zeiteinheit erfolgen; um so mehr Lichtenergie wird dann von dem Molekülaggregat dauernd zurückgehalten oder absorbiert werden. Die Zahl der Zusammenstöße kann durch Beimischung von Molekülen anderer Art zu den absorbierenden Molekülen oder durch Erhöhung der Temperatur vergrößert werden; in beiden Fällen ist Verstärkung der Absorption zu erwarten. In der Tat haben K. Ångström[1]) und E. v. Bahr[2]) durch genaue Messungen feststellen können, daß die Absorption einer Reihe von Gasen in ihren ultraroten Banden durch die Beimischung anderer Gase vergrößert wird. Und für die Steigerung der Absorption durch Temperaturerhöhung hat H. v. Wartenberg[3]) ein besonders lehrreiches Beispiel im Sauerstoff gefunden; es nimmt nämlich die Absorption in dessen kurzwelligen ultravioletten Absorption so stark bei Erhöhung der Temperatur zu, daß sie auch oberhalb von 200 μ merkbar wird.

---

1) K. Ångström, Archiv f. Mat., Astr. och Fys. **4**, Nr. 30, 1908.
2) E. v. Bahr, Ann. d. Phys. **29**, 780, 1909; **33**, 585, 1916.
3) H. v. Wartenberg, Phys. Zeitschr. **11**, 1168, 1910.

Röntgenspektrum.

§ 40. Emission der linienhaften und der kontinuierlichen Röntgenstrahlung durch den Stoß von Kathodenstrahlen.

Wie oben (§ 18) dargelegt wurde, gibt es zwei Arten von Röntgenstrahlungen; die eine, die selektive oder linienhafte, ist durch ihre Absorbierbarkeit (Frequenz) charakteristisch für ein chemisches Element, ihr elementarer Oszillator sitzt im chemischen Atom; die andere, die kontinuierliche, kann für eine und dieselbe Antikathode eine kontinuierliche Reihe von Absorbierbarkeiten (Frequenzen) annehmen, sie ist als ein Stück des kontinuierlichen Spektrums zu betrachten, ihr elementarer Oszillator ist das beim Eindringen in ein Kraftfeld eines Atoms verzögerte Kathodenstrahlelektron.

Die elementare Emission der linienhaften Röntgenstrahlung durch Kathodenstrahlen kann, je nachdem ihr Oszillator ein Archion oder ein inneres Valenzelektron ist, dadurch zustande kommen, daß das Kathodenstrahlelektron durch Stoß seine kinetische Energie ganz oder teilweise an ein Archion eines Atoms der Antikathode abgibt und an diesem eine Deformation in einer sehr hohen Frequenz hervorbringt, oder dadurch, daß ein inneres Valenzelektron eines Atoms der Antikathode durch den Stoß des Kathodenstrahlelektrons partiell oder total abgetrennt wird und die von ihm übernommene Energie bei der Wiederanlagerung in einer hohen Frequenz wieder ausstrahlt. Die elementare Emission der linienhaften Röntgenstrahlung ist also durchaus analog der Emission des ruhenden Serien- oder des Bandenspektrums durch den Stoß von Kathodenstrahlen. Die vorstehende vom Verfasser aufgestellte Hypothese[1]) über die Emission einer selektiven Röntgenstrahlung durch eine Antikathode hat neben die Wiechert-Stokessche Hypothese über die Emission der kontinuierlichen Röntgenstrahlung zu treten.

Ohne weiteres folgt aus der vorstehenden Anschauung über die elementare Emission der linienhaften Röntgenstrahlung, daß sie ebensowenig polarisiert ist, wie die ruhenden Serien- oder

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. **10**, 579, 1909.

Bandenlinien, deren Emission durch den Stoß von Kathodenstrahlen veranlaßt wird. Diese Folgerung wird durch die Beobachtung bestätigt.

Die Anwendung des Planckschen Elementargesetzes auf die Emission der linienhaften Röntgenstrahlung ergibt, daß diese so lange nicht durch den Stoß von Kathodenstrahlen zur Emission gebracht werden kann, als die kinetische Energie $\left(\frac{1}{2} m v^2\right)$ des Kathodenstrahlelektrons kleiner ist als das Lichtquantum $\left(h \frac{c}{\lambda} = h n\right)$ für die Frequenz der linienhaften Röntgenstrahlung. Wenn dagegen $\frac{\beta}{2} m v^2 = h \frac{c}{\lambda}$ geworden ist, wobei β der Wirkungsgrad der Energietransformation ist, so setzt plötzlich die Emission ein. Mit dieser Folgerung der Theorie stehen Beobachtungen von R. Whiddington[1]) durchaus in Übereinstimmung; bei Variation der kinetischen Energie der Kathodenstrahlen, welche eine Antikathode treffen, tritt nämlich, wie R. Whiddington fand, die Emission der für das Element der Antikathode charakteristischen linienhaften Röntgenstrahlung erst bei Überschreitung eines bestimmten Schwellenwertes der kinetischen Energie der erzeu-

Antikathode	Kathodenfall Volt	$\frac{\lambda}{\varrho}$
Al	1200	580
Cr	7320	136
Fe	9600	88,5
Ni	10750	59,1
Cu	11080	47,7
Zn	11280	39,4
Se	15400	18,9

genden Kathodenstrahlen ein. Diese, gemessen in Volt Kathodenfall, ist für verschiedene Elemente als Antikathode verschieden

1) R. Whiddington, Proc. Cambr. Soc. **15**, 574, 1910; **16**, 150, 1911; Proc. Roy. Soc. **85**, 99, 323, 1911.

groß, wie die vorstehende Tabelle erkennen läßt. In deren dritter Kolumne ist der Absorptionsindex für Aluminium im Verhältnis zu dessen spez. Dichte nach Barkla und Sadler angegeben.

Das Auftreten eines Schwellenwertes der kinetischen Energie für die Emission der linienhaften Röntgenstrahlung ist auf Grund der Hypothese der stetigen elementaren Emission nicht zu verstehen, es ist analog dem Auftreten eines Schwellenwertes der kinetischen Energie von Kanalstrahlen für die Emission bewegter Serienlinien. Die analoge Erscheinung für die Emission von Serien- oder Bandenlinien im sichtbaren und zugänglichen Ultraviolett durch den Stoß von Kathodenstrahlen bestünde darin, daß diese Emission erst oberhalb eines bestimmten Schwellenwertes der kinetischen Energie des Kathodenstrahlelektrons einzutreten vermag. Leider ist die experimentelle Prüfung dieser Vermutung deswegen schwierig, weil die Herstellung eines Kathodenstrahlbündels von so kleiner Geschwindigkeit, wie sie durch die relativ kleine Frequenz in diesem Versuch vorgeschrieben wird, sehr schwierig ist.

Für die Emission der kontinuierlichen Röntgenstrahlung ist, wie bereits erwähnt wurde, die Wiechert-Stokessche Hypothese [1]) anzunehmen. Sie kommt also elementar in einer Frequenz dadurch zustande, daß ein Kathodenstrahlelektron beim Eindringen in ein elementares elektromagnetisches Kraftfeld eines Atoms der Antikathode eine Beschleunigung erfährt und dabei einen Teil seiner kinetischen Energie in Form von Lichtenergie abstößt. Auf die Berechnung der Frequenz, „Impulsbreite" oder Wellenlänge dieser Strahlung wurde das Plancksche Elementargesetz vom Verfasser [2]) und

1) Eine Hypothese, welche in der Mitte zwischen dieser und der obigen Hypothese über den Ursprung der linienhaften Strahlung steht, stellte C. H. Wind (Arch. Néerl. **13**, 94, 1908) auf. Nach ihr sollen Röntgenstrahlen auch durch die Störung der inneren elektromagnetischen Felder eines Atoms infolge des Durchganges von Kathodenstrahlen zur Emission kommen; ihre Impulsdauer soll gleich der Zeit sein, welche der Kathodenstrahl zum Durchfliegen des Atoms braucht.

2) J. Stark, Phys. Zeitschr. **8**, 881, 1907.

W. Wien[1]) angewandt. Ist nämlich $\frac{1}{2}mv^2$ die kinetische Energie des einzelnen Elektrons in einem Bündel homogener Kathodenstrahlen, so wird die maximale mögliche Frequenz in dem Spektrum der von ihm emittierten kontinuierlichen Röntgenstrahlung durch die Gleichung gegeben $n = \frac{mv^2}{2h}$. Diese Beziehung läßt sich bis jetzt noch nicht quantitativ experimentell prüfen, weil wir keine Methode zur Messung der Frequenz von Röntgenstrahlen haben, sie erklärt indes qualitativ, warum die Absorbierbarkeit der Röntgenstrahlen um so kleiner, also ihre Frequenz (§ 17) um so größer wird, je mehr die Geschwindigkeit der sie emittierenden Kathodenstrahlen anwächst.

Über die Polarisation der kontinuierlichen Röntgenstrahlung von seiten einer Antikathode läßt sich auf Grund der angenommenen theoretischen Vorstellungen folgendes erwarten. Durch die Achse der anfänglichen Bewegung eines Kathodenstrahlelektrons, also durch die Achse des Kathodenstrahlbündels und durch die Achse der Geschwindigkeit des Elektrons nach seiner Ablenkung durch ein elementares Kraftfeld in der Antikathode sei eine Ebene gelegt. In dieser Ebene liegt dann die Achse der Beschleunigung des Kathodenstrahlelektrons und darum auch die Achse des elektrischen Vektors der Strahlung, welche sich in einer Achse in jener Ebene fortpflanzt; es muß also die elementare Röntgenstrahlung von seiten eines Kathodenstrahlelektrons polarisiert sein in bezug auf die Ebene, durch die Achse des Kathodenstrahlbündels und durch die Richtung, in welcher sich die Strahlung fortpflanzt. Die endliche Röntgenstrahlung von seiten eines Aggregats, welche allein beobachtet werden kann, wird aus folgenden Gründen eine weniger ausgeprägte Polarisation zeigen als die elementare Strahlung von seiten des einzelnen Kathodenstrahlelektrons. Erstens wird in ihr auch ein Anteil enthalten sein, welcher herrührt von solchen Kathoden-

1) W. Wien, Gött. Nachr. 1907, S. 598.

strahlelektronen, welche durch eine erste Ablenkung eine Richtungsänderung ohne beträchtlichen Energieverlust erlitten haben und darauf eine zweite und dritte Ablenkung unter Emission von Röntgenstrahlenergie erfahren; insofern die anfängliche Bewegungsrichtung bei diesen späteren Ablenkungen der zerstreuten Strahlen von Elektron zu Elektron variiert und im allgemeinen nicht mehr mit der Richtung des Kathodenstrahlbündels übereinstimmt, wird der von ihnen emittierte Anteil an der endlichen Strahlung der Antikathode unpolarisiert sein. Zweitens kann die Emission der kontinuierlichen Strahlung von der Emission der linienhaften Strahlung der Antikathode begleitet sein; deren Anteil an der gesamten endlichen Strahlung ist dann ebenfalls unpolarisiert. Nach dieser Auffassung ist also die von der Antikathode einer Röntgenröhre kommende Strahlung im allgemeinen eine Mischung von kontinuierlicher und linienhafter Strahlung; in einzelnen Fällen kann der Anteil jener oder dieser Art weitaus den anderen überwiegen. Daß in der Tat eine derartige Überlagerung von zwei Röntgenstrahlungen statthat, läßt sich aus Beobachtungen von G. W. Kaye[1]) und W. R. Ham[2]) folgern.

Es ist nun in der Tat Ch. G. Barkla[3]) gelungen, eine Polarisation der von einer Antikathode kommenden Röntgenstrahlen nachzuweisen, und seine Resultate wurden bestätigt und zum Teil erweitert dnrch E. Baßler[4]) und J. Herweg[5]) und andere Autoren[6]). Die primäre Röntgenstrahlung von seiten einer Antikathode ist nach diesen Autoren partiell polarisiert in bezug auf die Ebene durch die Achse des Kathodenstrahlbündels und die Fortpflanzungsrichtung, in welcher die Röntgenstrahlung beobachtet wird. Die

1) G. W. Kaye, Proc. Cambr. Soc. **14**, 236, 1907; Phil. Trans. **209**, 123, 1908.

2) W. R. Ham, Phys. Rev. **30**, 96, 1910.

3) Ch. G. Barkla, Phil. Trans. **204**, 467, 1905.

4) E. Baßler, Ann. d. Phys. **28**, 208, 1909.

5) J. Herweg, Ann. d. Phys. **29**, 398, 1909.

6) W. R. Ham, Phys. Rev. **30**, 96, 1910. L. Vegard, Proc. Roy. Soc. **83**, 379, 1910.

Beobachtungen werden in folgender Weise ausgeführt. Ein von der Antikathode kommendes paralleles Bündel primärer Strahlen fällt auf einen absorbierenden Körper, z. B. Paraffin oder Kohle, die in diesem von ihm zur Emisson gebrachten zerstreuten Strahlen werden erstens (Intensität I_p) in der Achse beobachtet, welche in senkrechter Stellung zur Achse der primären Strahlen in der Ebene durch diese und die Achse des Kathodenstrahlbündels liegt, zweitens (Intensität I_s) werden sie in der Achse beobachtet, welche senkrecht zu dieser Ebene steht. Es ergibt sich dann, daß I_s größer als I_p ist. Das Verhältnis $\frac{I_s}{I_p}$ oder der Anteil der polarisierten Röntgenstrahlung an der gesamten endlichen Strahlung ist für verschiedene Antikathodenmetalle verschieden groß, je nachdem bei diesen der Anteil der linienhaften Strahlung verschieden groß ist; besonders ausgeprägt hat sich die Polarisation der primären Röntgenstrahlen bei einer Antikathode aus Kohle gezeigt, woraus zu schließen ist, daß für diese der Anteil der linienhaften Röntgenstrahlung an der beobachteten Gesamtstrahlung klein ist. Das Verhältnis $\frac{I_s}{I_p}$ oder der Anteil der polarisierten Strahlung ist ferner abhängig (Baßler, Ham) von dem Winkel zwischen der Fortpflanzungsrichtung der Röntgenstrahlen und derjenigen der primären Kathodenstrahlen; er ist für die senkrechte Stellung der zwei Richtungen ein Maximum. Endlich wurde festgestellt, daß der Anteil der polarisierten Strahlung einer Röntgenröhre mit zunehmender Geschwindigkeit der erzeugenden Kathodenstrahlen abnimmt.

Aus der experimentellen Feststellung der Polarisation bei der von einer Antikathode kommenden endlichen Röntgenstrahlung ist mit Sicherheit zu schließen, daß die elementare kontinuierliche Röntgenstrahlung von seiten eines einzelnen Kathodenstrahlelektrons polarisiert ist in bezug auf eine Ebene durch ihre Fortpflanzungsrichtung und durch die anfängliche Achse der Geschwindigkeit des Elektrons vor seinem Eindringen in ein ablenkendes elementares Kraftfeld.

An der Emission der endlichen kontinuierlichen Röntgenstrahlung ist noch eine weitere Beobachtung gemacht worden, welche einen Schluß auf ihre elementare Emission gestattet. Bei Verwendung einer Antikathode aus Holzkohle konnte der Verfasser[1]) feststellen, daß der mittlere Absorptionsindex der von jener kommenden inhomogenen Röntgenstrahlung abhängt von dem Winkel, welchen die Richtung der Fortpflanzung oder der Beobachtung mit der Richtung des Kathodenstrahlbündels bildet; er ist nämlich, wie die Fig. 34[2]) erkennen läßt, für Fortpflanzungsrichtungen auf

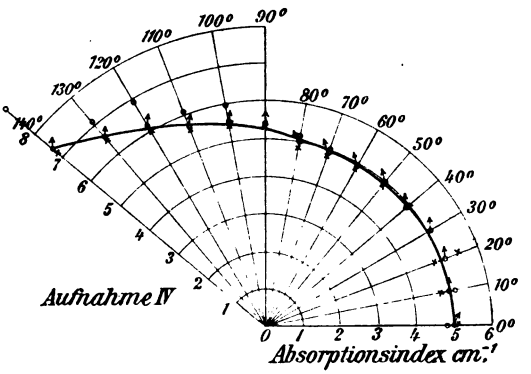


Fig. 34.

der Hinterseite der Ebene senkrecht zur Kathodenstrahlrichtung kleiner als auf der Vorderseite dieser Ebene. Insofern wir die Verschiedenheit des Absorptionsindex als eine Verschiedenheit der Frequenz der Röntgenstrahlen deuten, können wir die vorstehende Erscheinung als einen Doppler-Effekt im Gebiete der Röntgenstrahlung auffassen; es ergibt sich nämlich die „Wellenlänge" der Röntgenstrahlen in Sehachsen, für welche die Kathodenstrahlen eine auf den Beobachter zulaufende Komponente ihrer Geschwindigkeit besitzen, kleiner als in Sehachsen,

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. **10**, 902, 1909; **11**, 107, 1910.

2) In der Fig. hat die Richtung der Kathodenstrahlen das Azimut 0°.

für welche die Kathodenstrahlen eine weglaufende Geschwindigkeitskomponente besitzen.

Aus der vorstehenden an der endlichen Röntgenstrahlung gemachten Beobachtung läßt sich der Schluß ziehen, daß die elementare, kontinuierliche Röntgenstrahlung eine Struktur besitzt, welche dissymmetrisch ist in bezug auf die Ebene senkrecht zur Achse der Geschwindigkeit des Kathodenstrahlelektrons vor seiner Beschleunigung durch ein elementares Kraftfeld.

Aus der Dissymmetrie der endlichen kontinuierlichen Röntgenstrahlung hinsichtlich der Absorbierbarkeit folgt eine Dissymmetrie hinsichtlich der Intensität in dem Falle, daß zwischen dem Beobachtungsort und der Antikathode eine absorbierende Schicht eingeschaltet ist. Dieser Fall lag in allen bisherigen Beobachtungen der Intensität schon aus dem Grund vor, weil die Glaswand zwischen Antikathode und dem Beobachtungsorte lag, und bringt man eine photographische Schicht in das Innere der Röntgenröhre, so muß man sie ebenfalls mit einer absorbierenden Schicht bedecken, um sie vor der Einwirkung von gewöhnlichem Licht und von Kathodenstrahlen zu schützen. Durch die verschieden große Absorbierbarkeit der Strahlen in verschiedenen Emissionsrichtungen wird in diesen die Röntgenstrahlung verschieden stark geschwächt, und es würde sich darum eine mit der Dissymmetrie der Absorbierbarkeit zusammenfallende Dissymmetrie der Intensität selbst dann ergeben, wenn die anfänglichen Intensitäten in verschiedenen Richtungen gleich wären. Die vom Verfasser [1]) auf einer rings um die Antikathode herumgelegten photographischen Schicht erhaltene Dissymmetrie [1]) der Schwärzung gestattet darum keinen Schluß auf das Verhältnis der anfänglichen Intensitäten in verschiedenen Richtungen. Eine derartige Dissymmetrie der Ver-

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. **10**, 902, 1909; **11**, 107, 1910. Eine ähnliche Beobachtung hat, unabhängig nach einer anderen Methode, G. W. C. Kaye (Proc. Cambr. Soc. **15**, 269, 1909) angestellt; doch war die von ihm angewendete Methode nicht einwandfrei (vgl. J. Stark, Phys. Zeitschr. **11**, 24, 1910).

teilung der Intensitäten außerhalb der Röntgenröhre hat auch E. Baßler [1]) für den polarisierten Anteil an der gesamten Röntgenstrahlung gefunden.

§ 41. Absorption der Röntgen- und γ-Strahlen, Emission schneller Kathodenstrahlen.

Werden Röntgenstrahlen in Atomen eines Molekülaggregats absorbiert, so bringen sie an ihnen, wie zuerst E. Dorn [2]) gezeigt hat, schnelle Kathodenstrahlen zur Emission [3]). Dorn und ebenso A. Bestelmeyer [4]) fanden für die von ihnen verwendeten Röntgenstrahlen als Wert der maximalen Geschwindigkeit der von diesen emittierten Kathodenstrahlen ungefähr die Geschwindigkeit der primären Kathodenstrahlen, welche die verwendeten Röntgenstrahlen erzeugten. Infolge der Emission von Kathodenstrahlen durch die Absorption von Röntgenstrahlen lädt sich der absorbierende Körper, wenn er isoliert ist, positiv auf, eine Erscheinung, die analog der positiven Aufladung beim lichtelektrischen Effekt ist und von einer Reihe von Autoren [5]) untersucht wurde.

Eine eingehende Untersuchung der Abhängigkeit der von Röntgenstrahlen zur Emission gebrachten Kathodenstrahlen ver-

---

1) E. Baßler, Ann. d. Phys. **29**, 398, 1909. Vgl. A. Sommerfeld, Phys. Zeitschr. **10**, 969, 1909.

2) E. Dorn, Abh. d. Naturf. Ges. Halle **22**, 39, 1900; Arch. Néerl. **5**, 595, 1900. Vgl. G. Sagnac, C. R. **128**, 300, 1899 u. P. Curie et G. Sagnac, C. R. **130**, 1013, 1900.

3) Über den Zusammenhang (angenäherte Proportionalität) zwischen Intensität der Röntgenstrahlen und Menge der emittierten Kathodenstrahlung vgl. G. Holtersmark, Ann. d. Phys. **10**, 522, 1903. K. Hahn, Ann. d. Phys. **18**, 140, 1905. E. Angerer, Ann. d. Phys. **21**, 87, 1906. — Über die angebliche Ermüdung der Metalle in der Emission von Kathodenstrahlen: L. T. More, Phil. Mag. **13**, 70, 1907. R. C. Gowdy, Phys. Rev. **30**, 62, 1910. J. C. Chapman u. E. D. Guest, Proc. Cambr. Soc. **16**, 142, 1911.

4) A. Bestelmeyer, Ann. d. Phys. **22**, 429, 1907.

5) A. Righi, Rend. Lincei **5**, 142, 1896. J. Borgmann et L. Gerchun, C. R. **122**, 378, 1896. L. Benoist et D. Hurmuzescu, C. R. **122**, 779, 1896. G. M. Minchin, Electrician **36**, 36, 1896. E. Perrin, Eclair. El. **7**, 545, 1896. K. Hahn, Ann. d. Phys. **18**, 140, 1905.

danken wir P. D. Innes[1]). Gemäß seinen Resultaten bringt ein Bündel von Röntgenstrahlen von seiten einer Antikathode gleichzeitig Kathodenstrahlen von verschiedenen Geschwindigkeiten zur Emission. Die maximale Geschwindigkeit dieser Strahlen ist unabhängig von der Intensität der erzeugenden Röntgenstrahlen und außerdem unabhängig von der chemischen Natur des Körpers (*Pb*, *Au*, *Pt*, *Ag*, *Zn*), aus dem die Kathodenstrahlen durch die Röntgenstrahlen erzeugt werden; sie ist nahezu gleich der Geschwindigkeit der die Röntgenstrahlen erzeugenden primären Kathodenstrahlen, nimmt also zu mit der Härte[2]) der absorbierten Röntgenstrahlen. Daß die maximale Geschwindigkeit der von Röntgenstrahlen erzeugten Kathodenstrahlen nahezu gleich derjenigen der primären Strahlen ist, ergeben weiter spezielle Untersuchungen von W. Wien[3]) und J. Laub[4]). Diese Beziehung gilt, wie W. Seitz[5]) zeigte, auch für die maximale Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen, welche von denjenigen weichen Röntgenstrahlen erzeugt werden, welche ihrerseits durch Kathodenstrahlen von 2500 Volt Kathodenfall zur Emission gebracht werden.

Die Emission von schnellen Kathodenstrahlen infolge der Absorption von Röntgenstrahlen ist gemäß den vorstehenden Erfahrungen durchaus analog der Emission langsamer Kathodenstrahlen infolge der Absorption sichtbaren oder ultravioletten Lichtes bis zu etwa 0,15 μ. Hier wie dort nimmt die kinetische Energie der Kathodenstrahlen zu mit der Frequenz der absorbierten optischen Energie. Und der Fall der Röntgenstrahlung

1) P. D. Innes, Proc. Roy. Soc. **79**, 442, 1907. Vgl. R. D. Kleeman, Proc. Roy. Soc. **82**, 128, 1909.

2) Diese Abhängigkeit ist auch aus früheren Arbeiten zu schließen: R. v. Lieben, Phys. Zeitschr. **4**, 469, 1903. K. Hahn, Ann. d. Phys. **18**, 140, 1905. C. D. Cooksey, Sill. Journ. **24**, 285, 1907.

3) W. Wien, Gött. Nachr. 1907, S. 598.

4) J. Laub, Ann. d. Phys. **26**, 712, 1908.

5) W. Seitz, Phys. Zeitschr. **11**, 705, 1910.

steht in noch besserer Übereinstimmung mit den Folgerungen[1]) aus dem Planckschen Elementargesetz als der Fall des lichtelektrischen Effektes; dieses verlangt nämlich für die Anfangsgeschwindigkeit (maximale Geschwindigkeit) der von optischer Energie emittierten Kathodenstrahlen Unabhängigkeit von der chemischen Natur des absorbierenden Körpers, Unabhängigkeit von der Intensität der absorbierten Strahlung, dagegen Proportionalität zur Quadratwurzel aus ihrer Frequenz.

Wie im Falle des lichtelektrischen Effektes dürfen wir hier von der maximalen Geschwindigkeit in der endlichen Kathodenstrahlung, welche durch Röntgenstrahlen emittiert wird, auf die anfängliche kinetische Energie schließen, mit welcher das Kathodenstrahlelektron aus seinem elementaren Kraftfeld austritt. Sie ist also, wenn nicht gleich, so von der Größenordnung der kinetischen Energie des primären Kathodenstrahlelektrons, welches die elementare absorbierte Röntgenstrahlenergie unter Verlust von nahezu seiner ganzen kinetischen Energie von sich fortstieß. Wir haben somit die wichtige Tatsache festzustellen, daß der Betrag kinetischer Energie, welchen ein primäres Kathodenstrahlelektron in Form von elektromagnetischer Strahlung bei seiner Beschleunigung in der Antikathode von sich weg in den umgebenden Raum hineinschickt, in mehr als 1 m Abstand von der Antikathode wieder nahezu in seiner ganzen Größe aus der Strahlungsform heraus in die Form von kinetischer Energie an ein Elektron übergehen und dieses zu einem Kathodenstrahl machen kann.

Daß von den Röntgenstrahlen von seiten einer Antikathode Kathodenstrahlen von verschiedenen Geschwindigkeiten zur Emission gebracht werden, erklärt sich erstens aus dem Vorkommen mehrerer Frequenzen in dem Bündel kontinuierlicher Strahlung, zweitens

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. **8**, 881, 1907. W. Wien, Gött. Nachr. 1907, S. 598.

daraus, daß die Kathodenstrahlen auf ihrem Weg durch die Moleküle der sie emittierenden Schicht verschieden stark gebremst werden. Es ist indes bemerkenswert, daß in Übereinstimmung mit unserer Theorie die Kathodenstrahlen, welche durch ein Bündel linienhafter (homogener) Strahlung emittiert werden, nahezu alle die gleiche Geschwindigkeit[1]) besitzen. Wenn die Absorption von Röntgenstrahlen in einem Körper primär ausschließlich in der Erzeugung von Kathodenstrahlen besteht, so ist nach unserer Theorie zu erwarten, daß alle Kathodenstrahlen, welche von einem Bündel homogener Röntgenstrahlen erzeugt werden, die gleiche Anfangsgeschwindigkeit besitzen; dann müssen auch die Mengen von Kathodenstrahlen, welche von gleichen Mengen absorbierter Röntgenstrahlen in verschiedenen Körpern, z. B. Sauerstoff und Silber, erzeugt werden, gleich groß sein. Dies scheint nach Versuchen von Bragg und Porter[2]) in der Tat der Fall zu sein.

Die Frage, ob das emittierte sekundäre Kathodenstrahlelektron, das jedenfalls ein abtrennbares Elektron eines Atoms ist, selber die Röntgenstrahlenergie absorbiert hat (direkter Effekt), oder ob es seine kinetische Energie dem Stoß eines anderen Oszillators (Archions) verdankt, der die Röntgenstrahlenergie absorbiert hat (indirekter Effekt), muß vorderhand unentschieden bleiben. Es ist allerdings wahrscheinlich, daß ein direkter Effekt bei der Emission von Kathodenstrahlen infolge der Absorption von Röntgenstrahlen vorliegt. Dafür spricht nämlich die Dissymmetrie bei dieser Emission.

Ehe diese besprochen wird, sei darauf hingewiesen, daß das Plancksche Elementargesetz auch die Absorption von γ-Strahlen energetisch zu regeln scheint. Wir haben ja diese Strahlen als Röntgenstrahlen von besonders kleiner Absorbierbarkeit oder großer Frequenz zu betrachten. Wie darum zu erwarten ist und wie die Beobachtung bestätigt, ist die Geschwindigkeit der Kathoden-

1) C. A. Sadler, Nat. **81**, 516, 1909; Phil. Mag. **19**, 337, 1910. Vgl. R. T. Beatty, Proc. Cambr. Soc. **15**, 416, 1910.

2) W. H. Bragg u. H. L. Porter, Proc. Roy. Soc. **85**, 349, 1911.

strahlen[1]), welcher bei der Absorption von γ-Strahlen zur Emission kommen, noch größer als diejenige der Kathodenstrahlen, welche von den gewöhnlichen Röntgenstrahlen erzeugt werden. Dies haben Bestimmungen der Geschwindigkeit aus der magnetischen Ablenkung ergeben, es folgt auch aus dem Umstand, daß die sekundären Kathodenstrahlen aus γ-Strahlen viel weniger absorbierbar sind als Kathodenstrahlen aus gewöhnlichen Röntgenstrahlen. Die von γ-Strahlen erzeugten Kathodenstrahlen haben eine um so größere Geschwindigkeit oder sind um so weniger absorbierbar, je kleiner die Absorbierbarkeit der sie erzeugenden γ-Strahlen ist, und zwar unabhängig von der chemischen Natur der Körper, aus denen sie zur Emission kommen.

Von Bedeutung für die Charakteristik des elementaren Vorganges der Absorption von Röntgenstrahlenergie ist weiter die bereits erwähnte dissymmetrische Emission von sekundären Kathodenstrahlen durch ein endliches Röntgenstrahlbündel. In Analogie zu ultraviolettem Licht bringt nämlich auch ein Röntgenstrahlbündel, wie Cooksey[2]) zeigte, in einer zu seiner Achse senkrecht gestellten dünnen absorbierenden Platte mehr Kathodenstrahlen nach der Seite seiner Fortpflanzung zur Emission als in entgegengesetzter Richtung. Und wie W. H. Bragg und J. P. V. Madsen[3]) bereits zuvor gefunden hatten, ist auch bei der Absorption eines γ-Strahlenbündels in einer dünnen Schicht die Menge der emittierten Kathodenstrahlen in der Richtung der γ-Strahlen

1) Arbeiten hierüber: E. S. Eve, Phil. Mag. **8**, 669, 1904; **16**, 224, 1908. Mc. Clelland, Phil. Mag. **9**, 230, 1905. W. H. Bragg and J. P. V. Madsen, Phil. Mag. **16**, 918, 1908; **17**, 423, 1909. R. D. Kleeman, Phil. Mag. **14**, 618, 1907; Proc. Roy. Soc. **82**, 128, 1909. F. E. Hackett, Dublin Trans. **9**, 201, 1909; Nat. **78**, 287, 1908. Unabhängigkeit der γ-Strahl-Absorption von der Temperatur: W. Wilson, Phil. Mag. **21**, 532, 1911.

2) Ch. D. Cooksey, Nat. **77**, 509, 1908. Vgl. J. Herweg, Phys. Zeitschr. **11**, 170, 1910.

3) W. H. Bragg u. J. P. V. Madsen, Chem. News **97**, 162, 1908; Phil. Mag. **15**, 623, 1908; **16**, 918, 1908.

größer als in der entgegengesetzten Richtung; zudem besitzen jene sekundären Kathodenstrahlen eine größere Geschwindigkeit als diese.

Für den hierbei sich abspielenden elementaren Vorgang läßt sich aus den vorstehenden endlichen Beobachtungen bei Annahme eines direkten Effektes der Schluß ziehen, daß ein abtrennbares Elektron eines Atoms infolge der Übernahme eines Betrages von Röntgen- oder γ-Strahlenergie mit einer Geschwindigkeit aus seinem elementaren Kraftfeld austritt, welche in der Richtung der Fortpflanzung der absorbierten Röntgenstrahlenergie eine Komponente besitzt. Nach der Vorderseite der auf der Fortpflanzungsrichtung senkrecht stehenden Ebene, also entgegengesetzt der Fortpflanzungsrichtung können demnach sekundäre Strahlen erst nach ihrer Emission infolge ein- oder mehrmaliger Ablenkung durch die auf ihrem Wege liegenden Atome gelangen.

Aus dem Resultat, daß die Absorption von Röntgenstrahlenergie quantenhaft erfolgt und direkt in der Emission von schnellen Kathodenstrahlen besteht, ergeben sich wichtige Folgerungen über die Art der thermischen, ionisierenden, chemischen und Fluoreszenz erregenden Wirkung der Röntgenstrahlen.

Wie W. Wien[1]) folgerte, hat man sich vorzustellen, daß die zuerst von E. Dorn[2]) beobachtete thermische Wirkung der Röntgenstrahlen aus einer Teilung der kinetischen Energie der emittierten Kathodenstrahlen durch Zusammenstöße mit den Molekülen des absorbierenden Körpers entsteht. Die aus einer gewissen Röntgenstrahlmenge bei ihrer Absorption entstehende Wärmemenge ist,

---

1) W. Wien, Ann. d. Phys. **18**, 991, 1905.

2) E. Dorn, Wied. Ann. **63**, 160, 1897; Phys. Zeitschr. **2**, 218, 1900. Weitere Beobachtungen: Moffat, Erlang. Ber. **30**, 70, 1898. K. Schoeps, Zeitschr. f. Naturw. **72**, 142, 1899. E. Rutherford and Mc Clung, Phys. Zeitschr. **2**, 53, 1900; Phil. Trans. **196**, 25, 1901. F. Leininger, Phys. Zeitschr. **2**, 691, 1901. W. Wien, Ann. d. Phys. **18**, 991, 1905. E. Angerer, Ann. d. Phys. **21**, 87, 1906. E. Carter, Ann. d. Phys. **21** 955, 1906.

wie Angerer[1]) und Bumstead[2]) feststellten, unabhängig von der Natur des absorbierenden Körpers. Durch diese Tatsache wird die Hypothese unmöglich, welche W. Wien[3]) und J. J. Thomson[4]) zur Erklärung der Größe der Geschwindigkeit der von Röntgenstrahlen emittierten Kathodenstrahlen aufstellten. Sie schlugen nämlich die Annahme[5]) vor, daß der größte Teil jener Geschwindigkeit aus dem absorbierenden Atom stamme und daß die Emission der Kathodenstrahlen von einem radioaktiven Prozeß herrühre, welcher durch die Absorption der Röntgenstrahlen lediglich ausgelöst wird. Auf Grund dieser Annahme hätte man erwarten müssen, daß entsprechend der speziellen Natur der Atome des absorbierenden Körpers die thermische Wirkung derselben Menge absorbierter Röntgenstrahlenergie und die maximale Geschwindigkeit der emittierten Kathodenstrahlen von Körper zu Körper verschieden groß sei.

Für die Ionisierung durch Röntgenstrahlen haben wir uns, wie W. H. Bragg[6]) darlegte, folgende Vorstellung zu bilden. Die Röntgenstrahlen erzeugen in einem Körper, speziell in einem Gas, bei ihrer Absorption allerdings auch direkt dadurch positive und negative Ionen, daß sie aus neutralen Atomen negative Elektronen in Form von Kathodenstrahlen frei machen. Weitaus die

1) E. Angerer, Ann. d. Phys. **24**, 370, 1907.

2) H. A. Bumstead, Phil. Mag. **11**, 292, 1906; Sill. Journ. **25**, 299, 1908; Ann. d. Phys. **25**, 152, 1908.

3) W. Wien, Ann. d. Phys. **18**, 1005, 1905.

4) J. J. Thomson, Phil. Mag. **10**, 584, 1905.

5) Nach einer brieflichen Mitteilung an den Verfasser hält W. Wien diese Annahme nicht unvereinbar mit der Erfahrung. Er sieht vielmehr eine Wiederaufnahme derselben in der neuen bereits (S. 181) erwähnten Strahlungshypothese von Planck, nach welcher Strahlungsenergie in einem Oszillator in beliebig kleinen Beträgen absorbiert und so lange aufgespeichert werden kann, bis die absorbierte Summe nahezu die Größe $h\nu$ erreicht und bei Absorption eines weiteren gleichsam auslösend wirkenden Energiebetrages in der Emission eines Kathodenstrahls als kinetische Energie in Erscheinung treten kann.

6) W. H. Bragg, Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 348, 1910; Phil. Mag. **22**, 222, 1911. W. H. Bragg u. H. L. Porter, Proc. Roy. Soc. **85**, 349, 1911. R. J. Beatty, Proc. Roy. Soc. **85**, 230, 1911.

größte Zahl der Ionen erzeugen sie indes indirekt durch Vermittlung der von ihnen emittierten Kathodenstrahlen; diese stoßen nämlich aus den auf ihrem Wege liegenden Atomen abtrennbare Elektronen von kleinerer Geschwindigkeit in großer Zahl heraus, indem hierbei eine Teilung ihrer Energie eintritt. Daß diese Vorstellung der Wirklichkeit entspricht, folgt aus den Beobachtungen von C. T. R. Wilson[1]) über die Kondensation von Wasserdampf an Ionen. Mittels geeigneter Vorrichtungen konnte er nämlich den Weg von ionisierenden Strahlen durch Nebelbildung an den von ihnen erzeugten Ionen sichtbar machen; bei Röntgenstrahlen zeigten sich solche Ionen-Nebel-Streifen auf so kurzen und so geformten Strecken, wie sie von den sekundären Kathodenstrahlen aus Röntgenstrahlen durchlaufen werden.

Auch die chemische Wirkung der Röntgenstrahlen ist zweifellos wie die thermische und die ionisierende Wirkung nicht direkt mit der elementaren Absorption von Röntgenstrahlenergie verknüpft, sondern ist eine Wirkung des Stoßes der Kathodenstrahlen, welche von den absorbierten Röntgenstrahlen zur Emission gebracht werden; indem diese Kathodenstrahlen auf ihrem Wege aus Molekülen gesättigte Valenzelektronen, welche ihre Atome zusammenhalten, herausstoßen, treten Dissoziationen der Moleküle ein, an welche sich wieder, wie bei den chemischen Wirkungen sichtbaren und ultravioletten Lichtes, rein chemische Reaktionen schließen können.

Endlich haben wir auch die Fluoreszenz, welche durch die Röntgenstrahlen in gewissen Substanzen, z. B. in Bariumplatincyanür, hervorgebracht wird, nicht als eine direkte Wirkung der Röntgenstrahlen, sondern als eine Wirkung der von ihnen emittierten Kathodenstrahlen aufzufassen. Diese bringen wie die Kathodenstrahlen des Glimmstromes in einer Vakuumröhre Valenzelektronen entweder durch ihren eignen Stoß zur Lichtemission oder durch den Stoß noch langsamerer aus ihnen entstehender Kathodenstrahlen. Die Erklärung dafür, daß nur gewisse Substanzen

1) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. **85**, 285, 1911.

durch Röntgenstrahlen zu sichtbarer oder ultravioletter Fluoreszenz angeregt werden, ist darin zu suchen, daß diese Substanzen die Röntgenstrahlen besonders stark absorbieren und in unmittelbarer Nähe des elementaren Absorptionsherdes Valenzelektronen besitzen, deren Bandenspektrum im sichtbaren oder zugänglichen ultravioletten Spektrum liegt.

§ 42. Zerstreuung und Fluoreszenz im Gebiete der Röntgenstrahlen.

Läßt man ein Röntgenstrahlbündel in einem Körper verlaufen, so beobachtet man, wie bereits dargelegt wurde, in allen zu der Achse des Bündels geneigten Richtungen das Auftreten von Röntgenstrahlen, die zerstreuten Röntgenstrahlen. Wenn die primär in den Körper eintretenden Strahlen in ihm selektiv absorbiert werden, dann tritt gleichzeitig mit den zerstreuten Strahlen in großer Intensität die Emission der charakteristischen oder linienhaften Röntgenstrahlung auf. Diese zeigt sich auch dann, wenn die primäre Röntgenstrahlung eine größere Frequenz (kleinere Wellenlänge) hat als die linienhafte Röntgenstrahlung. Nur ist ihre Intensität in diesem Falle kleiner als bei selektiver Absorption, wenn die Frequenz der absorbierten Strahlung nur wenig von derjenigen der linienhaften Strahlung des Körpers verschieden ist.

Die linienhafte Röntgenstrahlung, welche infolge der Absorption von Röntgenstrahlen zur Emission kommt, ist unpolarisiert, auch wenn die sie erregende Strahlung polarisiert ist. Ihre Emission kann so lange nicht einsetzen, als die Frequenz (gemessen durch Absorbierbarkeit) der primären Strahlung nicht gleich oder größer als diejenige der linienhaften Strahlung geworden ist. Aus diesem Verhalten der linienhaften Strahlung, welches analog ist den Erscheinungen der Fluoreszenz im sichtbaren und ultravioletten Spektrum, läßt sich, wie bereits (§ 18) erwähnt wurde, der Schluß ziehen, daß die Emission linienhafter Röntgenstrahlung [1])

1) Daß diese Strahlung nicht durch den Stoß der von den primären Strahlen emittierten Kathodenstrahlen herrührt, haben J. C. Chapman und S. H. Piper (Phil. Mag. **19**, 897, 1910) und J. Cr. Chapman (Phil. Mag. **21**, 446, 1911).

infolge der Absorption von primärer Röntgenstrahlung ein Fall von Fluoreszenz ist. Und zwar hat diese Fluoreszenz wahrscheinlich denselben Ursprung wie diejenige im sichtbaren und ultravioletten Bandenspektrum. Wie nämlich Barkla[1]) dargetan hat, ist die selektive Absorption primärer und die mit ihr verknüpfte Emission linienhafter Strahlung von einer sehr intensiven Ionisierung, also von einer sehr reichen Emission sekundärer Kathodenstrahlen begleitet. Die Röntgenstrahlfluoreszenz kommt darum vermutlich bei der Wiederanlagerung derjenigen inneren Valenzelektronen zustande, welche durch die selektive Absorption primärer Röntgenstrahlenergie partiell oder total abgetrennt wurden.

Die Erscheinung der Zerstreuung von Röntgenstrahlen in einem Körper scheint ganz analog der Zerstreuung zu sein, welches sichtbares oder ultraviolettes Licht beim Durchlaufen eines Körpers erfährt, in welchem Stückchen eines anderen Körpers verteilt sind, deren lineare Abmessungen größer als die Wellenlänge des Lichtes sind. Die beiden Erscheinungen stimmen allerdings auch darin überein, daß die Wellenlänge oder die Absorbierbarkeit der zerstreuten Strahlung dieselbe ist wie diejenige der primären Strahlen[2]). Indes besteht zwischen den zwei Erscheinungen doch ein wesentlicher Unterschied; die Zerstreuung gewöhnlichen Lichtes an Molekülaggregaten ist nämlich ein mediumdynamischer Vorgang, es beteiligen sich an ihr in jedem Zerstreuungsherd viele Moleküle; die Zerstreuung der Röntgenstrahlen haben wir dagegen als einen elementaren Vorgang zu betrachten, in welchem die zerstreuenden elementaren Kraftfelder der Atome einzeln für sich wirksam sind. Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht die Beobachtung, daß die Zerstreuung primärer Röntgenstrahlen bei Abwesenheit von Röntgenstrahlfluoreszenz

1) Ch. G. Barkla, Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 246, 1908; **7**, 1, 1910; Beatty, Phil. Mag. **14**, 604, 1907.

2) Ch. G. Barkla, Phil. Mag. **7**, 543, 1906; **7**, 812, 1906. J. A. Crowther, Phil. Mag. **14**, 653, 1907. C. A. Sadler, Phil. Mag. **18**, 107, 1909. Guilleminot, C. R. **152**, 595, 763, 1092, 1911.

hinsichtlich ihrer Intensität unabhängig ist von dem Aggregatzustand des zerstreuenden Körpers, ferner die Beobachtung [1]), daß die Zerstreuung durch einen chemisch zusammengesetzten Körper sich additiv aus den Zerstreuungen durch die in ihm enthaltenen Anteile verschiedener Atome zusammensetzt.

Von der Zerstreuung der Röntgenstrahlen haben wir uns gemäß diesen Erfahrungen folgende Vorstellung zu machen. Kommt Röntgenstrahlenergie bei ihrer Fortpflanzung an oder in ein elementares Kraftfeld in einem chemischen Atom (Archion-, Valenzelektronfeld), so kann bei bestimmten relativen Orientierungen der Struktur des elementaren Feldes und der Struktur der Röntgenstrahlenergie eine Kraft zwischen dem Kraftfeld und dem in seine Wirkungssphäre kommenden Betrag von Röntgenstrahlenergie sich entwickeln und den Betrag der Röntgenstrahlenergie aus seiner Fortpflanzungsrichtung heraus ablenken. Nun werden in einer großen Zahl derartiger elementarer Ablenkungen, also bei der Beobachtung der endlichen Zerstreuung, verschieden große Werte derselben vorkommen; auch kann ein und derselbe Energiebetrag mehrmals hintereinander abgelenkt werden und dadurch seine Fortpflanzungsrichtung umgekehrt werden; im Mittel werden aber diejenigen Ablenkungen zahlreicher vertreten sein, bei welchen die Fortpflanzungsrichtung nach der Ablenkung eine Komponente in der anfänglichen Richtung besitzt. Die endliche zerstreute Strahlung wird also in allen Richtungen eine Intensität besitzen, indes nach der Seite der Fortpflanzungsrichtung der primären Strahlen eine größere als nach der entgegengesetzten Seite.

Über die Intensität der zerstreuten Röntgenstrahlung für verschiedene Richtungen wurden nun folgende experimentelle Resultate [2]) erhalten. Die Intensität der Strahlen, welche entgegengesetzt der Fortpflanzung der primären Strahlen zerstreut werden, ist größer (im Maximum doppelt so groß)

1) J. A. Crowther, Phil. Mag. **14**, 653, 1907.

2) Ch. G. Barkla, Phil. Mag. **15**, 218, 1908. Ch. G. Barkla u. T. Ayres, Phil. Mag. **21**, 270, 1911.

als die Intensität der senkrecht dazu zerstreuten Strahlen; und die in Richtung der Fortpflanzung der primären Strahlen zerstreuten sekundären Strahlen sind nach Bragg und Glasson[1]) intensiver als die in entgegengesetzter Richtung zerstreuten Strahlen. In Fig. 35 ist nach den Beobachtungen von J. A. Crowther[2]) und E. A. Owen[3]) die Verteilung der Intensität der zerstreuten Röntgenstrahlung auf verschiedene Zerstreuungsrichtungen graphisch dargestellt. Der Pfeil in ihr gibt die Richtung der primären Strahlen an; der Punkt R ist das Zerstreuungszentrum; die Länge des Vektors von R nach einem Kurvenpunkt ist ein Maß für die Intensität der Strahlung, welche in die Richtung des Vektors zerstreut wird.

Die Erscheinung der Zerstreuung der Röntgenstrahlung ist, wie im nächsten Kapitel dargelegt ist, von Bedeutung für die Vorstellungen über die Struktur der Röntgenstrahlenergie. Hier seien im Anschluß an das Vorhergehende noch folgende Schlüsse aus ihnen gezogen. In ihrer ablenkenden oder absorbierenden Wirkung auf die sich fortpflanzende Röntgenstrahlenergie arbeiten die elementaren elektromagnetischen Kraftfelder benachbarter Atome weder in der Achse der Fortpflanzung noch in einer dazu senkrechten Achse zusammen. Ein materieller Körper kann sich darum gegenüber der Röntgenstrahlung nicht als kontinuierliches Medium verhalten; die Röntgenstrahlenergie kennt bei ihrer Fortpflanzung nicht endliche Grenzflächen und Grenzlinien zwischen verschiedenen Medien, sondern nur einzelne Atome; sie wird darum, wie die Erfahrung bestätigt, weder reflektiert noch gebrochen an einer Grenz-

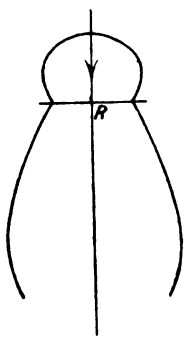


Fig. 35.

1) W. H. Bragg u. J. L. Glasson, Phil. Mag. **17**, 855, 1909.

2) J. A. Crowther, Proc. Roy. Soc. **85**, 29, 1911; Proc. Cambr. Soc. **16**, 112, 177, 188, 1911.

3) E. A. Owen, Proc. Cambr. Soc. **16**, 161, 1911.

fläche zweier Räume von verschiedenem materiellen Inhalt, wie bereits Röntgen zeigte, noch vermag sie an einem endlichen Spalt ein durch dessen Form bedingtes Beugungsbild [1]) zu liefern.

1) Ältere Veröffentlichungen über Beugung der Röntgenstrahlen: L. Fomm, Wied. Ann. **59**, 350, 1896. G. Kümmell, Abh. Naturf.-Ges. Halle 1896; M. Gouy, C. R. **123**, 43, 1896. G. Sagnac, C. R. **122**, 783, 1896; **123**, 880, 1896; Journ. de Phys. **8**, 333, 1899. Bungetziano, Eclair. El. **7**, 165, 1896. L. Calmette u. G. P. Lhuillier, C. R. **122**, 877, 1896. G. Ercolini, Cim. **5**, 297, 1897. A. Voller u. B. Walter, Wied. Ann. **61**, 95, 806, 1897. R. W. Wood, Science **5**, 585, 1897. M. Maier, Wied. Ann. **68**, 903, 1899. Eine Beugung der Röntgenstrahlen glauben in sorgfältigen Versuchen H. Haga u. C. H. Wind (Wied. Ann. **68**, 884, 1899; Ann. d. Phys. **10**, 305, 1903) erhalten zu haben (vgl. hierzu C. H. Wind, Wied. Ann. **68**, 896, 1899; **69**, 327, 1899 und A. Sommerfeld, Phys. Ztschr. **1**, 105, 1899; **2**, 53, 1900). B. Walter (Phys. Ztschr. **3**, 137, 1902), B. Walter u. R. Pohl (Ann. d. Phys. **25**, 715, 1908; **29**, 331, 1909) erhielten indes bei Wiederholung ihrer Versuche mit verbesserten Mitteln kein positives Resultat.

V. Kapitel.

Struktur der elementaren Lichtenergie.

§ 43. Hypothese der elementaren Lichtwelle und Hypothese der Lichtzelle.

Die Erkenntnis, daß das Licht eine Form elektromagnetischer Energie ist, hat heute wohl allgemeine Annahme gefunden. Nach den Erfahrungen über die elektrischen Strahlen, insbesondere nach Gewinnung der Erkenntnis, daß in den chemischen Atomen negative Elektronen vorkommen, konnte sich die Anschauung Bahn brechen, daß die elementaren Oszillatoren, an welchen der Umsatz von Lichtenergie erfolgt, die elementaren elektromagnetischen Felder sind, welche im Innern oder an der Oberfläche eines chemischen Atoms einen Teil desselben ausmachen. Es kann heute für denjenigen, welcher von den in dieser Schrift mitgeteilten Tatsachen Kenntnis nimmt, kaum mehr ein Zweifel bestehen, daß jene Anschauung der Wirklichkeit entspricht. In der Tat ist der Widerspruch gegen sie so gut wie verschwunden.

Nun ließ zwar die Eigenart der Struktur der Serien- und Bandenspektra erwarten, daß die Dynamik der elementaren Oszillatoren der Lichtenergie neuartigen Gesetzen folgt; gleichwohl fand das Plancksche Gesetz für den elementaren Umsatz von Lichtenergie allgemeine Ablehnung und selbst, nachdem es sich durch seine systematischen und heuristischen Leistungen eine kleine Zahl von Anhängern gewonnen hat, wird es von den meisten Autoren nicht einmal als Provisorium und Arbeitshypothese zugelassen, während sie sich kaum bewußt sind, daß die

Annahme des stetigen elementaren Umsatzes von Lichtenergie auch nur eine Hypothese ist.

In noch viel schrofferem Gegensatz zu der allgemein üblichen Anschauung stellte sich nun im Anschluß an die Plancksche Hypothese des quantenhaften Lichtumsatzes eine weitere Hypothese. Man kann nämlich vermuten, daß die quantenhaft erfolgende elementare Emission von Lichtenergie eine besondere geometrische Struktur der elementaren Lichtenergie nach sich zieht oder umgekehrt, daß der elementare Lichtumsatz deswegen quantenhaft verläuft, weil die elementare Lichtenergie eine besondere geometrische Struktur besitzt. Wir werden mit dieser Überlegung vor die Frage nach der Struktur der elementaren Lichtenergie geführt. Unter elementarer Lichtenergie verstehen wir dabei diejenige Lichtenergie, welche aus einem einzelnen elementaren optischen Oszillator kommt oder in ihn hineingeht.

Bei dieser Fragestellung müssen wir uns zunächst bewußt werden, daß die bisher allgemein angenommene Anschauung über die Struktur der elementaren Lichtenergie eine unbewiesene Hypothese ist. Nach ihr geht, worauf der Verfasser[1]) mehrfach aufmerksam gemacht hat, von dem emittierenden elementaren Oszillator weg in alle Richtungen elektromagnetische Energie in Form einer Welle; diese Anschauung läßt sich darum als Hypothese der elementaren Lichtwelle bezeichnen. Es liegt auf der Hand, daß sie die Erkenntnis der Struktur der elektromagnetischen Strahlung, welche von einem endlichen Oszillator emittiert wird, auf den elementaren Oszillator überträgt; eine Begründung dieser Extrapolation von dem endlichen auf den elementaren Oszillator ist nirgends gegeben worden.

Auf Grund der Annahme, daß die Lichtemission durch zentrische Beschleunigung eines zentrisch symmetrischen Elektrons zustande komme, ist die Hypothese der elementaren Lichtwelle durch Anwendung der elek-

1) J. Stark, Phys. Ztschr. **10**, 579, 902, 1909; **11**, 24, 1910.

tromagnetischen Theorie ausgebaut worden. Auch in dieser neuen Form verlangt die Hypothese, daß bei der elementaren Lichtemission von dem emittierenden elementaren Zentrum weg in alle Richtungen elektromagnetische Energie hineingeht. Nur ist, worauf insbesondere A. Sommerfeld[1]) auf Grund einer von M. Abraham[2]) gegebenen Formel hingewiesen hat, die in verschiedenen Richtungen emittierte Intensität verschieden groß und zwar geht in die Achse der linearen Beschleunigung die Intensität Null, senkrecht dazu die maximale Intensität, wenn die Geschwindigkeit des Elektrons während der Beschleunigung klein ist. Je größer die Geschwindigkeit ist, desto mehr neigt sich die Richtung maximaler Ausstrahlung von jener Stellung weg nach der Richtung der Geschwindigkeit des Elektrons zu. Wenn nun auch diese spezielle elektromagnetische Ausgestaltung der Hypothese der elementaren Lichtwelle Anisotropie die Intensität der elementaren Emission liefert, so bleibt der Hauptinhalt der allgemeinen Hypothese doch bestehen, daß nämlich in alle Richtungen vom Emissionszentrum weg Energie gestrahlt wird. Und hieraus ergibt sich die wichtige Folgerung, daß die Intensität der Lichtenergie (erg/cm^{-2} sec^{-1}), welche in den räumlichen Winkel $d\omega$ hineingestrahlt wird, umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes von dem Winkelscheitel bis zu beliebig kleinen Werten abnimmt, daß also die elementare Lichtenergie bei der Fortpflanzung unendlich verdünnt wird, indem sie sich auf ein unendlich großes Volumen ausdehnt.

Bei der kritischen Würdigung des Planckschen Strahlungsgesetzes hat nun A. Einstein[3]) eine neue Hypothese über die

---

1) A. Sommerfeld, Phys. Ztschr. **10**, 969, 1909; Münch. Ber. 1911, S. 1.

2) M. Abraham, Theorie der Elektrizität. II. § 14. B. G. Teubner, Leipzig 1905.

3) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 133, 1905; Phys. Ztschr. **10**, 185, 1909.

elementare Strahlung mit folgenden Worten aufgestellt: „Nach der hier ins Auge zu fassenden Annahme ist bei Ausbreitung eines von einem Punkte ausgehenden Lichtstrahles die Energie nicht kontinuierlich auf größer und größer werdende Räume verteilt, sondern es besteht dieselbe aus einer endlichen Anzahl von in Raumpunkten lokalisierten Energiequanten, welche sich bewegen, ohne sich zu teilen und nur als Ganze absorbiert oder erzeugt werden." Über die Ausdehnung eines solchen Einsteinschen Lichtenergiequantums folgerte der Verfasser [1]), daß der größte Teil der elementaren Lichtenergie in einem Volumen lokalisiert sei, welches von der Ordnung der dritten Potenz der Größe $\lambda = cT$ (Wellenlänge) ist. Der wesentliche Inhalt dieser neuen Hypothese ist, daß die elementare Lichtenergie bei ihrer Fortpflanzung sich nicht verdünnt, sondern bei konstanter Dichte innerhalb eines endlichen Volumens konzentriert bleibt; und wie hieraus folgt, geht die elementare Lichtenergie nicht in alle von einem Oszillator weglaufenden Richtungen, sondern nur in eine einzige, nämlich in diejenige, in welcher der Schwerpunkt des elementaren Lichtbetrages sich bewegt. Die so auf ein bestimmtes Volumen sich beschränkende elementare Lichtenergie kann man „Lichtzelle" und somit jene Einsteinsche Annahme Lichtzellenhypothese nennen. Durch diese Benennung wird auch die häufig vorgekommene Verwechslung der Einsteinschen Lichtzellenhypothese mit der Planckschen Lichtquantenhypothese (Plancksches Elementargesetz, Hypothese des quantenhaften Lichtumsatzes) ausgeschlossen.

Es ist zu vermuten, daß die Lichtzellenhypothese zu der Hypothese des quantenhaften Lichtumsatzes in einem bestimmten Verhältnis steht. Es mag, wie bereits angedeutet wurde, der quantenhafte Lichtumsatz durch die zellenhafte Struktur der Lichtenergie bedingt sein. Es ist aber auch denkbar, daß umgekehrt die zellenhafte Struktur der elementaren Lichtenergie aus einer eigenartigen Wirkungsweise des elementaren optischen Oszillators

1) J. Stark, Phys. Ztschr. **10**, 579, 1909.

resultiert. Dieses Verhältnis muß vorderhand eine offene Frage bleiben; für die weitere überwiegend phänomenologische Besprechung der Lichtzellenhypothese kommt es nicht in Betracht.

Beim Vergleich der Lichtwellen- und der Lichtzellenhypothese in formaler Hinsicht ist die erstere entschieden im Vorteil. Sie hat auf Grund der Hypothese der zentrischen Beschleunigung des kugelförmigen Elektrons eine mathematische Durchbildung erfahren, während die Lichtzellenhypothese wegen ihres atomistischen Inhaltes der mathematischen Formulierung für die Koordinaten des Raumes und der Zeit widerstrebt. Indes liegt der Wert physikalischer Hypothesen nicht in ihrer mathematischen Einkleidung, sondern in ihrem sachlichen Verhältnis zur Erfahrung. Und in dieser Hinsicht scheint die Lichtzellenhypothese mehr zu leisten wie die Lichtwellenhypothese.

Bevor indes dieses Verhältnis für die zwei Hypothesen besprochen wird, seien gewisse Bedenken [1]) gegen die gekennzeichnete elektromagnetische Formulierung der Lichtwellenhypothese erhoben. Diese geht erstens von der Hypothese aus, daß das elektrische Feld des Elektrons, welches infolge einer Beschleunigung Lichtenergie ausstrahlt, bei der Geschwindigkeit Null ein zentrisch symmetrisches ist, und daß das elektromagnetische Feld des Elektrons für eine von Null verschiedene Geschwindigkeit symmetrisch ist in bezug auf deren Achse analog demjenigen eines endlichen linearen Oszillators. Dafür, daß diese Annahme der Wirklichkeit entspricht, haben wir keinen experimentellen Beweis; soll die Individualität der Außenfelder der elektrischen Quanten (A I, 79) in größerem Abstand von deren Zentrum erhalten bleiben und nicht in einem unbegrenzt kontinuierlichen Medium verwischt sein, so ist eine zentrisch symmetrische Struktur der elektromagnetischen Felder der Elektronen unmöglich.

Zweitens ist der gekennzeichneten Theorie der elementaren elektromagnetischen Lichtwelle die Annahme zugrunde gelegt, daß das elementare elektromagnetische Feld eines Elektrons von seinem

1) J. Stark, Phys. Ztschr. 11, 24, 1910.

Zentrum aus durch eine Beschleunigung des Elektronkerns eine Störung erfährt, die dann von innen nach den entfernteren Teilen des Feldes läuft, ähnlich wie bei einem endlichen Oszillator von dem im Innern gelegenen Funkengebiet aus die endliche elektromagnetische Welle in die Umgebung hineinläuft. Diese Annahme kann indes nicht verwirklicht sein. Denn zweifellos haben wir dem elektromagnetischen Feld eines Elektrons eine reale Existenz insofern zuzuschreiben, als in ihm Energie enthalten ist und in den von dieser eingenommenen Raum nicht ein anderes Energiefeld eindringen kann, ohne daß das erste elektromagnetische Feld eine Störung erfährt. Das elementare elektromagnetische Feld eines Elektrons oder eines positiven Quantums kann darum nicht zum Kern eines anderen vordringen und diesen beschleunigen, ohne zuvor die sich ihm entgegenstellenden äußeren Teile des Feldes deformiert zu haben. In diesem Umstand liegt der prinzipielle Unterschied zwischen der zentrischen Beschleunigung eines endlichen Oszillatorfeldes infolge des Funkenüberganges und der Beschleunigung des elementaren Feldes eines Elektrons. Aus diesem Grunde kann die Theorie der elektromagnetischen elementaren Lichtwelle von seiten eines zentrisch beschleunigten kugelförmigen Elektrons unmöglich der Wirklichkeit entsprechen. Wie wir sehen werden, vermag sie in der Tat nicht die Erfahrungen über die Emission von Kathodenstrahlen infolge von Lichtabsorption wiederzugeben.

Wenn hier von der Unmöglichkeit der zentrischen Beschleunigung des elementaren Feldes eines Elektrons die Rede ist, so darf man diese Auffassung nicht allgemein auf jede Art eines optischen elementaren Oszillatorfeldes ausdehnen. Es ist denkbar und für das positive Archion nach des Verfassers Ansicht sogar wahrscheinlich, daß es solche optische elementare Oszillatorfelder in einem chemischen Atom gibt, die aus den Feldern mehrerer elektrischer Quanten sich aufbauen; ein solches Oszillatorfeld mag eine Symmetrieachse wie dasjenige eines endlichen Oszillators besitzen und unter Umständen auch zentrischer Beschleu-

nigung fähig sein. Das einzelne in ihm enthaltene Teilfeld eines Elektrons wird dagegen dieses Verhalten nicht zeigen. Auch kann nach den früher entwickelten Anschauungen das einzelne beschleunigte Valenzelektron und das beschleunigte freie Kathodenstrahlelektron nicht so, wie es die charakterisierte Theorie der elementaren elektromagnetischen Welle aus der Annahme der zentrischen Beschleunigung folgert, Energie ausstrahlen.

Zum Schlusse dieses Abschnittes sei noch eine Hypothese von J. J. Thomson[1]) erwähnt, welche in der Mitte zwischen den zwei miteinander konkurrierenden Hypothesen über die Struktur der elementaren Lichtenergie zu stehen scheint. Thomson schlägt nämlich die Annahme vor, daß die elektrischen Kraftlinien nicht in zentrischer Symmetrie nach allen Richtungen vom Elektron weglaufen, sondern auf einen symmetrischen Doppelkegel von kleinem räumlichen Öffnungswinkel sich beschränken. Aus dieser Annahme folgt dann, daß eine Feldstörung in der Spitze des Kegels nicht nach allen Richtungen in den Raumwinkel 4π hinein eine Ausstrahlung elektromagnetischer Energie zur Folge hat, sondern daß die Welle der Deformation oder die ausgestrahlte Energie auf den Querschnitt des Feldkegels des Elektrons beschränkt bleibt. Indes ist leicht zu sehen, daß jene Hypothese Thomsons nur zu einer Modifikation der Hypothese der elementaren Lichtwelle führt, daß auch nach ihr die Energiedichte der Strahlung mit wachsendem Abstand von dem Elektron (Kegelspitze) beliebig klein wird. Um auf Grund der Vorstellung der Kraftröhrenstruktur des elementaren elektrischen Feldes auf die Erhaltung der Dichte der elementaren Lichtenergie bei der Fortpflanzung zu kommen, müßte man annehmen, daß die von einem Elektron ausgehende Kraftröhre nicht kegel-, sondern zylinderförmig ist, eine Vorstellung, die denkbar ist und mit der Annahme der Erhaltung der Individualität der Außenfelder elektrischer Quanten (A I, 79) vereinbar ist.

1) J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. **14**, 540, 1908; Phil. Mag. **19**, 301, 1910.

§ 44. Verhältnis der zwei Hypothesen zu den Erfahrungen über die elementare Lichtabsorption.

Wie bereits erwähnt wurde, sind die Erfahrungen über die Größe der von einem elementaren Oszillator absorbierten Lichtenergie von großer Bedeutung für die experimentelle Prüfung der Hypothese über die Struktur der elementaren Lichtenergie. Sie seien darum, soweit sie hierfür in Betracht kommen, kurz wiederholt.

Der Betrag von Lichtenergie, welcher an einem elementaren Oszillator eines chemischen Moleküls zur Absorption kommen muß, wenn diese an dem eigenen oder einem benachbarten Molekül die chemische Bindung einer Valenz aufheben soll, ist von der Ordnung $3 \cdot 10^{-12}$ erg. Die kinetische Energie eines Kathodenstrahlteilchens, welches durch Absorption von Licht von 300 $\mu\mu$ Wellenlänge (§ 35) bzw. von harten Röntgenstrahlen (§ 41) zur Emission gebracht wird, ist von der Ordnung $6 \cdot 10^{-12}$ bzw. 10^{-8} erg.

Es erhebt sich nun die Frage, ob auf Grund der Hypothese des stetigen Lichtumsatzes die Hypothese der elementaren Lichtwelle das Auftreten so großer elementarer Beträge absorbierter Energie abzuleiten gestattet. Daß die Größe dieser Beträge für die Lichtwellenhypothese eine Schwierigkeit bedeutet, ergibt sich sofort durch folgende Überlegung. Nach der Hypothese wird einerseits die Dichte der elementaren Lichtenergie mit wachsendem Abstand von ihrem Emissionszentrum immer kleiner dadurch, daß sich die elementare Lichtenergie von seiten eines Zentrums auf immer größere Volumina ausbreitet; andererseits kann das absorbierende elementare Oszillatorfeld nicht aus einem beliebig großen Volumen die über sein Gebiet hinwegeilende Lichtenergie bei der Absorption herausholen und an sich zum Stillstand bringen. Ist darum der Abstand zwischen dem emittierenden und dem absorbierenden Zentrum sehr groß relativ zur Wellenlänge, so kann nach der Lichtwellenhypothese nur ein sehr kleiner Bruchteil der elementaren emittierten Energie von dem einzelnen absorbierenden Zentrum herangeholt werden. Und soll folglich ein so großer

Energiebetrag, wie tatsächlich die Erfahrung lehrt, von dem elementaren Oszillator absorbiert werden, so muß sowohl die Intensität der sein Gebiet treffenden Strahlung groß sein als auch ihre Energie aus einer großen Anzahl sich folgender Wellen heraus an den Oszillator übergehen können. Nun scheint es freilich, daß bei sichtbarem und ultraviolettem Licht dieser Folgerung genügt werden könne. Denn die Lichtenergie, welche in den angeführten Beobachtungen verwendet wurde, kam von endlichen Lichtquellen, setzte sich also aus den elementaren Strahlungen sehr vieler elementarer Zentren zusammen, konnte also vermutlich eine hinreichende Intensität besitzen, um die auffallend großen elementaren Beträge absorbierter Energie zu liefern. Der genauen quantitativen Prüfung hält indes diese Vermutung, wie H. A. Lorentz[1]) zeigte, nicht stand. Da seine Darlegungen ebenso kurz wie scharf sind, seien sie hier im Wortlaut wiedergegeben.

„In dem Lichtbündel bestehe in der Richtung der x-Achse die elektrische Kraft $a \cos nt$. Diese wirke auf ein Elektron von der Masse m und der Ladung e, das durch eine quasielastische Kraft vom Betrag f an seine Gleichgewichtslage gebunden sei. Dann lautet die Bewegungsgleichung des Elektrons (die übrigens den Mathematikern noch manche Frage darböte):

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -fx + ea\cos nt + \frac{e^2}{6\pi c^3}\frac{d^3x}{dt^3};$$

das letzte Glied rührt von der Strahlungsdämpfung her. Wir wollen es so einrichten, daß das Elektron möglichst viel Energie dem Lichtstrahl entnehmen kann; das wird natürlich der Fall sein, wenn Resonanz besteht, d. h. wenn

$$f = mn^2.$$

Dann erreicht das Elektron schließlich eine Amplitude, die der des einfallenden Lichtes proportional ist; die Energie des Elektrons wird gleich der in einem gewissen Volumen befindlichen Energie des auffallenden Lichtbündels und unter Benutzung der Formel

1) H. A. Lorentz, Phys. Zeitschr. 11, 1250, 1910.

für die elektromagnetische Masse des Elektrons wird dieses Volumen gleich

$$\frac{3\lambda^4}{8\pi^3 R}.$$

Es fragt sich nun, ob diese Energie den Wert des Planckschen Energieelements erreichen kann. Damit dies der Fall ist, muß die Intensität, wie man berechnen kann, für gelbes Licht in absolutem Maße

$$I = 93000$$

pro sec und cm^2 betragen. Nun ergibt sich aus den Solarkonstanten die Intensität in starkem Sonnenlichte zu

$$I = 2000000.$$

Wäre das Sonnenlicht monochromatisch, so ginge es also. Aber einmal ist es das nicht, sodann kann man die Beobachtungen mit ungeheuer viel schwächerem Lichte machen, etwa mit der Intensität $I = 2$. Von einem gewöhnlichen Lichtbündel wird das Elektron also nicht die erforderliche Lichtmenge erhalten, um daraus ein Energieelement zu absorbieren.

Es liegt das offenbar an dem Vorhandensein eines Widerstandes; ohne ihn könnte das Elektron beliebig viel Energie aufspeichern. Dieser Widerstand, der mit der Ausstrahlung zusammenhängt, braucht nun aber unter Umständen nicht mit seinem vollen Wert wirksam zu sein, kann sogar ganz fehlen. Um dies einzusehen, wollen wir eine ganz andere Frage ins Auge fassen.

Wenn Licht die Moleküle eines Körpers trifft, wird es dabei gerade so wie in einer Staubwolke zerstreut und dabei geschwächt (Extinktionskoeffizient); dies hängt mit dem oben eingeführten Widerstand gegen die Elektronenschwingungen eng zusammen. Für die Extinktion in der Luft hat Rayleigh eine Formel angegeben, und diese bekommt man gerade, wenn man für jedes Molekül den oben angegebenen Widerstand annimmt. Indes muß man im allgemeinen bei der Berechnung der Zerstreuung die Wechselwirkung der Moleküle beachten. Dies geht schon daraus hervor, daß wenn in einer gegen die Wellenlänge kleinen Entfernung zwei Elektronen in parallelen Bahnen und mit gleicher Frequenz und Phase

schwingen, die von beiden ausgestrahlte Energie nicht doppelt, sondern viermal so groß wird, als wenn beide ohne gegenseitige Beeinflussung schwängen. Für jedes Elektron muß man also, um die Schwingungen in Gang zu halten, die doppelte Arbeit aufwenden, es erleidet den doppelten Widerstand. Sind umgekehrt die Phasen beider Elektronen entgegengesetzt, so findet keine Ausstrahlung statt, also ist auch kein Widerstand vorhanden. Betrachtet man nun die Fortpflanzung des Lichtes in einem System von Molekülen, so findet man, daß bei regelmäßiger Lagerung, wie in einem Kristall, kein Widerstand und keine Zerstreuung vorhanden sein werden. Daß in der Luft das Licht zerstreut wird, liegt an der unregelmäßigen Anordnung der Moleküle. Diese ergibt im Mittel für jedes Molekül denselben Widerstand, den ein einzelnes Elektron erfahren würde. Es bestehen aber Abweichungen von diesem Mittelwert und es kann in einem bestimmten Augenblick Teilchen geben, für welche der Widerstand größer oder kleiner als der genannte Wert ist. Für einzelne Moleküle kann er so gut wie Null, oder sogar negativ sein.

Würde der Widerstand ganz fehlen und würde volle Resonanz bestehen, so würde die Amplitude des Elektrons ins Unendliche wachsen proportional der Zeit t, die Intensität also proportional t^2. Nun folgen sich aber die Lichtwellen nicht unbegrenzt lange regelmäßig aufeinander; beachtet man dies, so bleibt die unendliche Anhäufung der Energie doch bestehen, nur geht sie langsamer vor sich (proportional t). Berechnet man nun die Zeiten, die nötig sind, um ein Lichtquantum im Elektron anzuhäufen, so ist das Resultat keineswegs günstig für die alte Theorie. Denn wenn ein regelmäßiger, monochromatischer Wellenzug von der Intensität I auffällt, dann ergibt sich für die Anzahl der Schwingungen, die nötig sind, damit die Energie des Elektrons den Wert des Planckschen Energieelements erhält den Ausdruck:

$$\sqrt{\frac{2hc^2}{3\pi\lambda^3 RI}};$$

das ist bei starkem Sonnenlicht mehr als eine Million. Da sich nun höchstens einige Millionen regelmäßiger Schwingungen folgen,

so werden in Wirklichkeit, vor allem bei schwachem Licht, die Zeiten, die zur Aufnahme eines Quantums nötig sind, recht groß werden.

Allerdings könnte man berücksichtigen, daß auch ohne Annahme von Lichtquanten im Lichtbündel stellenweise Unregelmäßigkeiten der Intensität, Anhäufungen der Energie bestehen werden. Dieser Punkt ist noch weiter zu untersuchen, aber vorläufig müssen wir anerkennen, daß die betrachteten Erscheinungen ohne Annahme von Lichtquanten der Erklärung große Schwierigkeiten bieten".

Der vorstehende Hinweis von H. A. Lorentz auf mögliche Schwankungen in einem Lichtenergiebündel scheint noch eine Hoffnung zu eröffnen, daß sich die Größe der absorbierten elementaren Beträge von Lichtenergie aus der Lichtwellenhypothese gewinnen läßt. Indes auch diese Hoffnung wird durch nachstehende Überlegung abgewiesen.

Die Zahl der Zentren, welche in einem bestimmten Raumpunkt eine Amplitude des Mediums hervorbringen, sei n; die von dem einzelnen Zentrum hervorgebrachte Amplitude sei gleich Eins. Sind α_1, α_2 die Phasenwinkel der sich superponierenden Schwingungen in dem Raumpunkte in einem bestimmten Moment, so ist die resultierende Intensität in diesem Moment

$$I = n + \Sigma \cos(\alpha_2 - \alpha_1).$$

Wenn nun die Phasenwinkel ganz willkürlich nach dem Zufall angeordnet sind, dann wird während einer relativ zur Schwingungsdauer langen Zeit $\Sigma \cos(\alpha_2 - \alpha_1)$ ebenso oft positiv als negativ sein und somit die mittlere Intensität $I_m = n$.

Die in einem bestimmten Moment resultierende Amplitude sei a. Durch eine Wahrscheinlichkeitsrechnung[1]) läßt sich zeigen, daß die Wahrscheinlichkeit einer resultierenden Amplitude kleiner als a gleich ist

$$1 - e^{-\frac{a^2}{n}}$$

1) Rayleigh, Phil. Mag. 1, 491, 1880.

oder die Wahrscheinlichkeit einer Amplitude größer als a

$$e^{-\frac{a^2}{n}}.$$

Die nachstehende Tabelle enthält die Wahrscheinlichkeiten der Intensitäten, die kleiner sind als $\frac{a^2}{n}$, wo n gleich der mittleren Intensität, a^2 die momentane Intensität ist.

$\frac{a^2}{n}$	Wahrscheinl.	$\frac{a^2}{n}$	Wahrscheinl.
0,05	0,0488	0,80	0,5506
0,10	0,0952	1,00	0,6321
0,20	0,1813	1,50	0,7768
0,40	0,3296	2,00	6,8647
0,60	0,4512	3,00	0,9502

Die Wahrscheinlichkeit, daß in der Strahlung eines Aggregates von vielen Zentren eine Amplitude vorkommt, welche 10^3 mal größer ist als die mittlere Amplitude, wie es zur Erklärung der Größe der elementaren absorbierten Lichtenergie nötig wäre, ist also so klein, daß die ihr zugeordnete Schwankung in der Lichtintensität die tatsächlich beobachtete Häufigkeit der großen elementaren absorbierten Lichtenergiebeträge bei chemischen Wirkungen und beim lichtelektrischen Effekt nicht zu liefern vermag.

Wir kommen somit zu der unabweisbaren Folgerung, daß die Hypothese der elementaren Lichtwelle nicht imstande ist, die Größe des elementaren Betrages absorbierter Lichtenergie bei den photochemischen Wirkungen und beim lichtelektrischen Effekt für sich allein ohne eine Hilfshypothese zu erklären.

Noch deutlicher tritt, wie der Verfasser [1]) darlegte, dieses Unvermögen der Lichtwellenhypothese hervor bei der Deutung der Emission von Kathodenstrahlen infolge der Absorption von Röntgenstrahlen. Es läßt sich zeigen, daß die Emissionen von elementarer Röntgenstrahlenergie infolge des Stoßes einzelner Kathodenstrahlteilchen in Zeitabständen erfolgen, welche groß sind relativ zur

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. **10**, 579, 1909.

Periode einer elementaren Röntgenstrahlung; eine Überlagerung zahlreicher elementarer Röntgenstrahlwellen oder ein Zusammenwirken zahlreicher elementarer Strahlungsbeträge bei der Absorption von Röntgenstrahlen ist darum praktisch ausgeschlossen. Gleichwohl beobachten wir in diesem Falle, daß selbst in Abständen größer als 1 m von der Antikathode einer Röntgenröhre die Absorption von Röntgenstrahlen Kathodenstrahlteilchen zur Emission bringt, deren kinetische Energie von der Ordnung derjenigen eines primären Kathodenstrahlelektrons ist. Man muß sich fragen, wie es nach der Lichtwellenhypothese möglich ist, daß der nach allen möglichen Richtungen emittierte elementare Energiebetrag eines primären Kathodenstrahlelektrons, nachdem er sich in 1 m Abstand vom Emissionszentrum auf ein relativ zu dem Feldgebiet des absorbierenden Elektrons unendlich großes Volumen ausgebreitet hat, wieder konzentriert in unvermindertem Betrage an dem sekundären Kathodenstrahlelektron in der Form kinetischer Energie aufzutreten vermag. Die Antwort auf diese Frage bleibt die Hypothese der elementaren Lichtwelle schuldig. Und mit Recht sieht W. H. Bragg[1]), der die vorstehende Überlegung noch eingehender und überzeugender als der Verfasser diskutierte, in der besprochenen Erfahrung eine Widerlegung der Lichtwellenhypothese für den Fall der Röntgenstrahlung. Es braucht nicht näher ausgeführt zu werden, daß es ausgeschlossen erscheinen muß, die Emission von Kathodenstrahlen durch Röntgenstrahlen aus einer Resonanz erklären zu können analog der oben versuchten Resonanzdeutung des lichtelektrischen Effekts. Wer die Röntgenstrahlen als Ätherimpulse auffaßt, darf von vornherein nicht an einen derartigen Erklärungsversuch denken.

Nun mag man versucht sein, die Lichtwellenhypothese durch Heranholung von Hilfshypothesen vor der für sie tötlichen Folgerung aus der Größe der elementaren Beträge absorbierter Lichtenergie zu retten. Es sind bis jetzt zwei derartige Versuche

1) W. H. Bragg, Jahrb. d. Rad. u. El. 7, 348, 1910.

vorgeschlagen worden. Erstens wurde die Hilfshypothese[1]) aufgestellt, daß die absorbierte elektromagnetische Energie nicht aus sich selbst die kinetische Energie der von ihr zur Emission gebrachten Kathodenstrahlen liefere, sondern deren Emission aus einem inneren Energievorrat der chemischen Atome nur auslöse. Gegenüber der Erfahrung, daß die kinetische Energie der optischen Kathodenstrahlen zunimmt mit der Frequenz der absorbierten Lichtenergie, ferner gegenüber der Erfahrung, daß diese Energie unabhängig von der chemischen Natur des absorbierenden Körpers (§ 41) gleich der absorbierten Lichtenergie ist, mußte indes jene Hilfshypothese als unrichtig verworfen werden.

Zweitens scheint die bereits (S. 181 u. 252) erwähnte neue Strahlungshypothese[2]) Plancks einen Ausweg zu eröffnen. Nach ihr kann die Energie eines Oszillators durch Absorption von Lichtenergie um beliebig kleine Beträge anwachsen; indes soll sie in Beträgen, die gleich einem ganzen Vielfachen von $h\,n$ sind, aus dem Oszillator wieder zur Emission kommen, sei es in Form von Strahlung, sei es in Form von kinetischer Energie von Kathodenstrahlen. Gemäß dieser Hypothese stehen der Eintritt und der Austritt von Energie in das Feld eines elementaren Oszillator nicht in dem Verhältnis umgekehrter Vorgänge; zwar kann die Energie relativ zum Oszillator in zwei entgegengesetzten Richtungen sich bewegen, aber nicht in gleich großen Beträgen. Da eine Erklärung dieses Verhaltens nicht zu sehen ist, so stellt die Annahme einer derartigen Irreversibilität eine besondere Hypothese dar neben der Hypothese der quantenhaften Emission. Eine dritte Hypothese liegt endlich in der stillschweigend gemachten Annahme, daß die beliebig kleinen Beträge absorbierter Lichtenergie beliebig lange an einem Oszillator bis zur Änderung um den Betrag $h\,n$ aufgespeichert werden können; eine Erklärung der Stabilität des Energieinhalts eines elementaren Oszillators für un-

1) W. Wien, Ann. d. Phys. **18**, 1005, 1905. J. J. Thomson, Phil. Mag. **10**, 584, 1905. Vgl. S. 252.

2) M. Planck, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 138, 1911; Berl. Ber. 1911, S. 723.

endlich viele Werte desselben ist nicht zu sehen. Aber nehmen wir einmal die vorstehende Zusammensetzung von drei Hypothesen [1]) an, so scheint die Möglichkeit gewonnen zu sein, die große kinetische Energie der Kathodenstrahlen zu erklären, welche durch die Absorption von Lichtenergie sehr kleiner mittlerer Intensität im Ultraviolett- oder Röntgenspektrum zur Emission gebracht werden. Es mag nämlich, wie bereits S. 252 erwähnt wurde, durch die Absorption auch nur kleiner Beträge von optischer Energie die bereits vorhandene Energie eines Oszillators so weit vergrößert werden, daß er ein Energiequantum in der Form eines Kathodenstrahles abzustoßen vermag. Indes gerät die neue Hypothese Plancks mit anderen Erfahrungen in kaum versöhnbaren Widerspruch. Wenn nämlich in der Tat in den elementaren Oszillatoren Beträge kleiner als $h\,n$ aufgespeichert wären, so könnte weder bei der Emission der bewegten Intensität von Serienlinien durch den Stoß von Kanalstrahlen (S. 181) noch bei der Emission der linienhaften Röntgenstrahlung einer Antikathode durch den Stoß von Kathodenstrahlen (S. 239) ein Schwellenwert der stoßenden kinetischen Energie für die Emission von optischer Energie auftreten; es würde nämlich bei einem Teil der Oszillatoren, deren Energie bereits nahezu $h\,n$ ist, ein beliebig kleiner Wert der stoßenden kinetischen Energie genügen, um die Oszillatorenergie

---

1) Gemäß einer brieflichen Mitteilung an den Verfasser ist M. Planck der Ansicht, daß es sich nur um eine Form der Ausdrucksweise handle. Wesentlich sei, daß man Quantenemission und stetige Absorption annehme, damit auch Irreversibilität des Vorgangs und Aufspeicherung der absorbierten Energie verbunden sei. Was den Umstand betrifft, daß bei der Absorption kinetischer Energie von Kathoden- oder Kanalstrahlen für die Emission von optischer Energie Schwellenwerte existieren, so ist nach Plancks Meinung diese Tatsache durchaus nicht unverträglich mit seiner neuen Hypothese. Denn diese nehme stetige Absorption an nur für elektromagnetische Wellenstrahlung (Licht, Röntgenstrahlen), nicht aber auch für korpuskulare Strahlung. Er könne sich im Gegenteil sehr gut vorstellen, daß, während Wellenstrahlung auch in den kleinsten Beträgen absorbiert werde, wenn sie nur auf Resonanz stoße, korpuskulare Strahlung, die keinerlei Periode besitze, erst von einem bestimmten Energiebetrag an die Oszillatorschwingungen zu beeinflussen vermöge.

gleich oder größer als hn zu machen und so Emission zu bewirken. In Wirklichkeit tritt indes in den genannten Fällen ein Schwellenwert der kinetischen Energie auf.

Während gemäß den vorstehenden Darlegungen durch die Erfahrungen über die Größe des elementaren Energiebetrages bei der Lichtabsorption und über den Schwellenwert der stoßenden kinetischen Energie bei der Lichtemission der Glaube an die Hypothese der elementaren Lichtwelle erschüttert werden muß, bilden diese Erfahrungen eine Stütze für die Lichtzellenhypothese und zwingen uns zu folgern, daß gemäß dieser Hypothese die elementare Lichtenergie bei ihrer Fortpflanzung auf ein endliches Volumen beschränkt bleibt. Verbindet man mit ihr noch die Hypothese der quantenhaften Lichtemission, so ist ohne weiteres zu verstehen, daß, wenn eine Lichtzelle von dem Energieinhalt $hn = h\frac{c}{\lambda}$ in eine ausgezeichnete Richtung von einem elementaren Oszillator emittiert wird und bei der Fortpflanzung an einem absorbierenden Elektron ankommt, diesem mit ihrem ganzen Energiebetrag hn für die Absorption zur Verfügung stehen kann. Dies gilt sowohl für eine photochemische Wirkung im sichtbaren und ultravioletten Spektrum, für die Emission von langsamen Kathodenstrahlen durch ultraviolettes oder sichtbares Licht als auch für die Emission von schnellen Kathodenstrahlen infolge der Absorption von Röntgenstrahlen.

§ 45. Verhältnis der zwei Hypothesen zu den Beobachtungen über Dissymmetrien beim Lichtumsatz.

Wie oben (§ 40) dargelegt wurde, besitzen diejenigen von einer Antikathode emittierten Röntgenstrahlen, welche eine Geschwindigkeitskomponente in der Richtung der primären Kathodenstrahlen haben, eine größere Intensität als diejenigen Röntgenstrahlen, welche eine Geschwindigkeitskomponente in entgegengesetzter Richtung haben. Diese Intensitätsdissymmetrie ergab sich so groß, daß der Verfasser in ihr eine Widerlegung der Licht-

wellenhypothese erblicken[1]) zu dürfen glaubte. Indes erkannte er später[2]), daß diese Dissymmetrie durch die verschieden große Absorption der Röntgenstrahlen in den zwei verglichenen Richtungen von seiten der Glaswand der Röntgenröhre vergrößert sein kann, da die Strahlen in den zwei Richtungen einen verschieden großen Absorptionsindex besitzen (§ 40). Aus diesem Grund kann jene Beobachtung nicht zur Entscheidung zwischen den zwei konkurrierenden Hypothesen dienen. Die Entscheidung würde nämlich die genaue Kenntnis der Größe der Intensitätsdissymmetrie zur Voraussetzung haben, da eine Dissymmetrie der Intensität und der Absorbierbarkeit sowohl nach der Lichtwellen- wie nach der Lichtzellenhypothese zu erwarten ist. Für jene Hypothese hat dies eingehend A. Sommerfeld[3]) dargelegt. Gemäß der Lichtzellenhypothese ist die Dissymmetrie bei der elementaren Strahlung so groß, daß die elementare Röntgenstrahlenergie überhaupt nur in eine Richtung geht; in der endlichen Strahlung kommt nach dieser Hypothese in Richtungen, welche eine Komponente entgegengesetzt der Richtung der primären Kathodenstrahlen besitzen, nur deswegen eine Strahlung vor, weil infolge der Unordnung der durch mehrere Zusammenstöße nach allen Richtungen zerstreuten Kathodenstrahlen auch entgegengesetzt ihrer ursprünglichen Richtung Kathodenstrahlen in der Antikathode verlaufen und dann in dieser Richtung durch Stoß Röntgenstrahlung zur Emission bringen.

Einen anderen Fall von Intensitätsdissymmetrie hat im sichtbaren Spektrum der Verfasser[4]) beobachtet. Während nämlich bei Wasserstoffkanalstrahlen die bewegte Intensität der Serienlinien in Richtung der Kanalstrahlen gleich derjenigen in entgegengesetzter Richtung ist, bringen Quecksilberkanalstrahlen beim Verlauf in Wasserstoff in ihren Serienlinien mehr bewegte Intensität in

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. **10**, 902, 1909; **11**, 24, 1910.
2) J. Stark, Ebenda **11**, 107, 1910.
3) A. Sommerfeld, Phys. Zeitschr. **10**, 969, 1909.
4) J. Stark, Phys. Zeitschr. **11**, 179, 1910.

ihrer Richtung als in entgegengesetzter zur Emission. Diese Beobachtung ist wohl auf Grund der Lichtzellenhypothese zu verstehen, steht dagegen in Widerspruch mit der Lichtwellenhypothese, da nach dieser bei so kleinen Geschwindigkeiten (10^7 cm sec^{-1}) eine so große Intensitätsdissymmetrie nicht möglich ist.

Die Erfahrung hat weiter ergeben (§ 35, § 41), daß ultraviolette Lichtstrahlen, Röntgen- und γ-Strahlen bei ihrer Absorption mehr Kathodenstrahlen in ihrer Fortpflanzungsrichtung als in entgegengesetzter Richtung zur Emission bringen. Ebensowenig wie die Lichtwellenhypothese bis jetzt imstande war, ohne Hilfshypothese die Größe der kinetischen Energie der optischen Kathodenstrahlen zu erklären, ist bis jetzt aus ihr jene große Dissymmetrie abgeleitet worden.

Zur Beschreibung [1]) der angeführten Dissymmetrien auf Grund der Lichtzellenhypothese kann man sich des Begriffes der elektromagnetischen Bewegungsgröße (§ 3) bedienen. Diese ist für eine Lichtzelle von der Frequenz n gleich $\frac{hn}{c^2}$ c, wo c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nach Größe und Richtung ist; die Bewegungsgröße eines das Lichtquantum erzeugenden oder absorbierenden Elektrons sei $m\mathfrak{v}$. Nach dem Satz von der Erhaltung der Bewegungsgröße muß dann bei der Emission einer Lichtzelle aus der Energie eines Kathodenstrahlelektrons die Beziehung gelten $m(\mathfrak{v}_2 - \mathfrak{v}_1) = \Delta m\mathfrak{v} \geqq \frac{hn}{c^2}$ c, bei dem Übergang der Energie einer Lichtzelle an ein absorbierendes Elektron $\frac{hn}{c^2}$ c $\geqq \Delta m\mathfrak{v}$. Es hat demnach bei dieser wechselseitigen Umwandlung von mechanischer und elektromagnetischer Bewegungsgröße die entstehende Bewegungsgröße immer eine Komponente in der Richtung der verschwindenden Bewegungsgröße. Jene (die entstehende) kann nicht größer als die verschwindende Bewegungsgröße, wohl aber des-

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. **10**, 902, 1909.

wegen kleiner sein, weil bei der Umwandlung während des Zusammenstoßes noch ein von diesem in Mitleidenschaft gezogenes Massenteilchen Bewegungsgröße übernehmen kann.

Am Schlusse dieses Abschnittes sei noch auf eine Folgerung aus der Breite von Spektrallinien hingewiesen. Diese werden jedenfalls durch den Doppler-Effekt infolge der Bewegung der Träger der Spektrallinie verbreitert. Um diese Art von Verbreiterung recht klein zu erhalten, hat man Spektrallinien an Dämpfen von großem Molekulargewicht und niedriger Temperatur zu beobachten. So hat A. A. Michelson[1]) Breiten von Spektrallinien kleiner als 0,02 Å gefunden. Nun muß gemäß der Lichtwellenhypothese die von einem schwingenden Elektron emittierte Spektrallinie allein infolge der Bewegung des Elektrons je nach der Orientierung der Sehachse relativ zur Geschwindigkeitsachse des Elektrons eine verschiedene Lage einnehmen oder die von einem ungeordneten Aggregat gleichartiger Elektronen emittierte Spektrallinie muß eine endliche Breite $\Delta\lambda$ besitzen. Aus dieser läßt sich eine obere Grenze für die Geschwindigkeit v_m der emittierenden Elektronen berechnen und zwar ist für $\lambda = 5000$ Å $v_m = c\frac{\Delta\lambda}{2\lambda} = 6 \cdot 10^4 \,\mathrm{cm\,sec^{-1}}$. Hieraus ergibt sich als obere Grenze für die kinetische Energie des Elektrons $\frac{1}{2} m v_m^2 = 2 \cdot 10^{-18}$ erg. Das Plancksche Lichtquantum für $\lambda = 5000$ Å besitzt den Wert $4 \cdot 10^{-12}$ erg, könnte also unmöglich aus jener kinetischen Energie des Elektrons gewonnen werden. Hieraus folgt, daß die Hypothese der quantenhaften Emission und die Hypothese der elementaren Lichtwelle miteinander unvereinbar sind. Wer jene annimmt, muß diese verwerfen.

1) A. A. Michelson, Astrophys. Journ. **2**, 251, 1895. Vgl. F. L. O. Wadsworth, Astrophys. Journ. **3**, 321, 1896; **6**, 30, 1897.

§ 46. Verhältnis der zwei Hypothesen zu den Interferenzerscheinungen.

Alle bis jetzt angestellten optischen Interferenzbeobachtungen wurden an Licht erhalten, welches durch Aggregate sehr vieler elementarer Emissionszentren geliefert wurde. Es muß daher von vornherein zweifelhaft erscheinen, ob die Interferenzerscheinungen, da sie ja das Verhalten endlicher Lichtmengen darstellen, zu einer Entscheidung zwischen den Hypothesen über die Struktur der elementaren Lichtenergie herangezogen werden können. Dies ist gleichwohl von verschiedenen Seiten geschehen und ziemlich allgemein geht die Ansicht dahin, daß die Interferenzerscheinungen einerseits eine Bestätigung der Lichtwellenhypothese, andererseits eine Widerlegung der Lichtzellenhypothese bedeuten.

Nun ist nicht zu verwundern, daß für die Hypothese der elementaren Lichtwelle die Interferenzerscheinungen keine Schwierigkeit in sich schließen. Denn diese beziehen sich auf endliche Lichtwellen und jene Hypothese ist ja weiter nichts als eine Übertragung der Vorstellung der Wellenstruktur auf die elementare Lichtenergie.

Und nimmt man stillschweigend oder ausdrücklich an, daß die einzelnen Lichtzellen unabhängig voneinander erzeugt werden und sich fortbewegen, dann läßt sich allerdings zeigen [1]), daß die Beobachtungen über die Lichtinterferenz einerseits eine relativ zur Wellenlänge sehr große Ausdehnung sowohl in der Fortpflanzungsrichtung wie senkrecht dazu, andererseits eine Teilbarkeit der Lichtzelle folgern lassen, und hieraus würde sich ergeben, daß die Lichtzellenhypothese nicht der Wirklichkeit entsprechen kann.

Indes ist jene Annahme der Unabhängigkeit der Lichtzellen unbewiesen; vielmehr ist die entgegengesetzte Annahme [2]) wahrscheinlich, daß die Lichtzellen bei der Emission in einen gewissen Zusammenhang miteinander treten, insofern sie ebenso, wie sie bei der Emission und Absorption von seiten eines elementaren

1) H. A. Lorentz, Phys. Zeitschr. **11**, 349, 1910.
2) J. Stark, Phys. Zeitschr. **10**, 579, 1909.

Oszillators eine wechselseitige Kraft erfahren, auch gegeneinander durch wechselseitige Kräfte sich relativ zueinander während der Emission orientieren. Auf Grund dieser Hypothese der Kohärenz von Lichtzellen hat man sich endliche Lichtmengen als Aggregate zu denken, in welchen die elementaren Lichtzellen zu den endlichen der Beobachtung zugänglichen Lichtwellen zusammengebaut sind. Von diesem Standpunkt aus betrachtet, können die Interferenzerscheinungen, wie der Verfasser[1]) darlegte, nicht mehr als Widerlegung der Lichtzellenhypothese angeführt werden.

Die Ausdehnung der regelmäßig gebauten Lichtaggregate muß gemäß der Hypothese der kohärenten Lichtzellen von der Zahl der bei der Emission zusammenwirkenden elementaren Oszillatoren abhängen. Hieraus läßt sich folgern, daß die Intensität eines Interferenzbildes höherer Ordnung im Verhältnis zu der Intensität eines Interferenzbildes niedriger Ordnung für homogenes Licht um so kleiner sich ergeben muß, je kleiner die Zahl der zusammenwirkenden Emissionszentren ist. Dahingehende Versuche[2]) haben diese Folgerung in der Tat bestätigt. Wenn damit auch eine Stütze der Lichtzellenhypothese gewonnen ist, so ist doch zu beachten, daß die Deutung jener Versuche auch nach der Lichtwellenhypothese möglich ist, wenn man nämlich annimmt, daß in den Lichtwellen von seiten einer relativ kleinen Anzahl von elementaren Wellenzentren mehr unregelmäßige Schwankungen vorkommen als in den endlichen Lichtwellen von seiten einer großen Anzahl von elementaren Wellenzentren.

Die Vergleiche der zwei konkurrierenden Hypothesen mit der Erfahrung überschauend, können wir zum Schlusse dieses Abschnittes feststellen, daß die Lichtzellenhypothese zwar bei der Anwendung auf die kinematischen Eigenschaften endlicher Lichtwellen unserem Denkvermögen große Schwierigkeiten macht, daß sie indes bis jetzt nirgends mit der Beobachtung in Widerspruch gerät; die Hypo-

1) J. Stark, Jahrb. d. Rad. u. El. **7**,386, 1910.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. **33**, 1449, 1910; **35**, 486, 1911. J. Stark u. W. Steubing, Ann. d. Phys. **33**, 1468, 1910.

these elementarer Lichtwellen dagegen liefert ohne weiteres eine Deutung der geometrischen Eigenschaften endlicher Lichtmengen, dagegen erscheint sie gegenüber den Beobachtungen über die elementare Lichtabsorption unhaltbar. Die erkenntnistheorische Bedeutung der Lichtzellenhypothese hat der Verfasser in folgenden Ausführungen [1]) dargelegt.

„Zwar die Hypothese des Lichtäthers brauchen wir nicht, aber die Hypothese von der Wellenstruktur der Lichtenergie brauchen wir als Rechenregel, um die meisten Probleme der geometrischen Optik in Übereinstimmung mit der Beobachtung mittlerer Intensitäten rein kinematisch zu lösen. Für die großen Intensitäten, welche die Beobachtbarkeit durch unser Auge verlangt, und für die in unseren meisten Instrumenten vorkommenden Querschnitte können wir nämlich die während einer relativ zur Periode der Lichtenergie sehr langen Zeit Δt durch den Querschnitt Q tretende und zur Beobachtung gelangende Lichtenergie kontinuierlich über Δt und Q verteilen und die Vektoren der Energie durch die obige einfache Funktion darstellen. Insofern die hieraus gezogenen Folgerungen und auch die entsprechenden Beobachtungen auch nur die mittlere Intensität betreffen, ergibt sich dann Übereinstimmung zwischen beiden, obwohl innerhalb Δt und Q in elementaren Dimensionen die Struktur der Lichtenergie den buntesten Wechsel zeigen kann. Auch ein Anhänger der Lichtzellenhypothese wird sich für diese Voraussetzungen der Denkweise der Wellenhypothese bedienen, ebenso wie heutzutage ein jeder Anhänger der Atomhypothese der Definitionen und Gesetze für elastische Aggregate und Medien sich für diejenigen Fälle bedient, wo ihm seine Beobachtungsmethoden Mittelwerte für eine kontinuierliche Verteilung von Eigenschaften im Raum liefern. Ebenso wie aber in diesem Falle die Denkweise der Dynamik des elastischen

1) J. Stark, Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 386, 1910. Das Wort „Lichtquantenhypothese" ist hier durch das bezeichnendere „Lichtzellenhypothese" ersetzt.

Mediums nicht mehr anwendbar ist, wenn in dem betrachteten Raumteil nur mehr ein Molekül vorkommt, ebenso kann die Denkweise der Wellenhypothese für sehr wenig intensives Licht nicht mehr angewendet werden; für sehr schwaches Licht, das nicht einmal mehr mit unserem Auge wahrgenommen werden kann, wird sich zwischen den kinematischen Folgerungen der Wellenhypothese und den Beobachtungen an unseren optischen Instrumenten, was den Einfluß des Querschnittes betrifft, keine Übereinstimmung ergeben. Ebenso muß die Kinematik der Wellenhypothese in Widerspruch mit der Erfahrung für den Fall geraten, daß die Absorption oder Emission von Lichtenergie nicht mehr an einem Aggregat von zahlreichen materiellen Zentren, sondern nur mehr an einem Zentrum in Betracht kommt. Daß in diesem Falle die von dem einzelnen Zentrum absorbierte Energie unabhängig von der von der Wellenhypothese definierten mittleren Energiedichte der Strahlung sich ergibt, ist gerade die Hauptstütze der Lichtzellenhypothese.

Für diejenigen Voraussetzungen und Fälle, für welche die Denkweise der Lichtwellenhypothese nicht zutreffend ist, tritt also die Denkweise der Atomdynamik in der Lichtzellenhypothese in ihr Recht. Gewiß, diese Denkweise ist schwieriger und schließt eine Reihe von experimentell kaum lösbaren Problemen in sich, so das Problem der Kraft zwischen zwei Lichtzellen; auch kann sich diese Denkweise, eben weil sie der Wirklichkeit näher gerückt ist als jene, nicht oder jedenfalls noch nicht der formal mathematischen Darstellungsmittel der Mediumdynamik bedienen. Aber wenn man die Atomhypothese zuläßt, obwohl man die Gesetze und Eigenschaften der elastischen Medien nicht aus den Kräften zwischen zwei einzelnen Atomen herleitet, so lasse man auch die Lichtzellenhypothese zu, obwohl ihre Anhänger die kinematischen Eigenschaften der Lichtaggregate aus der Kraft zwischen einzelnen Lichtzellen herzuleiten, wenigstens vorderhand, weder imstande noch auch willens sind. Man lasse die neue Denkweise vor allem heuristisch in der Anstellung von neuen Beobachtungen sich betätigen. Wenn ihr dies gelingt, dann war sie berechtigt, auch

wenn sie schließlich durch eine wirksamere Denkweise abgelöst worden ist."

§ 47. Erhaltung der Identität der sich fortpflanzenden Lichtenergie oder Fortpflanzung einer Deformation der den physikalischen Raum erfüllenden Energie?

Die Auffassung der Lichtenergie als einer Substanz, die Anwendung des Begriffes der Masse und der Bewegungsgröße auf sie, endlich die Annahme, daß die elementare Lichtenergie in einem beschränkten Volumen lokalisiert ist, führen uns vor die Frage, ob wir der Lichtenergie ebenso eine individuelle Existenz zuzuschreiben haben wie etwa dem Elektron oder chemischen Atom. Bei Bejahung dieser Frage hätten wir zu folgern, daß ein Betrag von Lichtenergie bei seiner Fortpflanzung analog einem Geschoß mit der Geschwindigkeit c fortfliegt, wie es Newton angenommen hat. Absorption von Lichtenergie durch einen elementaren Oszillator würde die Anlagerung derselben an ihn bedeuten in Analogie zu der Zusammenlagerung zweier chemischer Atome. Und würde man Beträge von Lichtenergie mit Unterscheidungsmarken versehen, so würde man sie nach allen Schicksalen, welche sie bei der Emission, Fortpflanzung und Absorption erfahren, immer wieder als dieselben Substanzmengen erkennen.

Es liegt auf der Hand, daß eine derartige Annahme über die Erhaltung der Identität der Lichtenergie bei der Anwendung auf einzelne Erscheinungen unserem Denkvermögen große Schwierigkeiten machen würde. Wie hätte man sich z. B. den Durchgang des Lichtes durch ein materielles Medium oder die wechselseitige Durchdringung zweier Lichtbündel zu denken.

Eine andere Möglichkeit, sich die räumliche Fortpflanzung der Lichtenergie vorzustellen, ist folgende. Bei der Fortpflanzung des Lichtes ist nicht immer ein und derselbe Betrag von Energiesubstanz in Bewegung, vielmehr pflanzt sich mit der Geschwindigkeit c nur

eine Deformation in einem energetischen Medium fort; die sich fortpflanzende Deformation hebt aus dem Energiemeer des physikalischen Raumes einen gewissen Betrag heraus; dieser wird dadurch beobachtbar. Bei der Fortpflanzung der einen Energiebetrag heraushebenden Deformation erscheinen die aneinander grenzenden Energiebeträge des Raumes nach dem Vorüberzug der Deformation wieder an ihrer anfänglichen Stelle. Gemäß dieser Vorstellung ist die Fortpflanzung des Lichtes analog der elastischen Wellenbewegung in einem materiellen Medium. Sie schließt die Voraussetzung in sich, daß in dem physikalischen Raum, in welchem sich Licht fortpflanzen soll, ein Medium von Energie vorhanden ist. Entscheiden wir uns demnach für die Auffassung, daß die Fortpflanzung des Lichtes die Fortpflanzung der Deformation einer den physikalischen Raum erfüllenden Energie ist, so haben wir anzunehmen, daß der Raum zwischen den materiellen Körpern ein Feld von Energie darstellt.

Diese Annahme wurde bereits im ersten Teile dieser Schrift (A I, 118) eingeführt. Es wurde nämlich dargelegt, daß wir den elektrischen Quanten und folglich auch den chemischen Atomen und materiellern Körpern nicht bloß ein Innen-, sondern auch ein Außenvolumen zuzuschreiben und mit Energie auszufüllen haben. Dort wurde auch die Annahme gemacht, daß die das Außenvolumen der materiellen Körper erfüllende Energie wahrscheinlich nicht bis in beliebig kleine Volumenelemente eine kontinuierliche Struktur besitzt, sondern aus Röhren oder Fasern von Energie, welche den einzelnen elektrischen Quanten oder chemischen Atomen zugeordnet sind, diskontinuierlich sich zusammenbaut.

Es ist möglich, daß mit der diskontinuierlichen Struktur der Energie des materiefreien physikalischen Raumes eine zellenhafte Struktur der elementaren Lichtenergie verknüpft ist. Solange wir aber keinen Anhaltspunkt zu bestimmten Annahmen über die raumzeitliche Struktur der Außenvolumina der elektrischen Quanten haben, können wir die hiermit gegebene Andeutung nicht weiter verfolgen.

Nachtrag zu § 14 (das Deslandressche Bandensystem).

Die Formel der Bande $N = A(m+\alpha)^2 + c$ kann ersetzt werden durch die Formel: $N = A m^2 + b m + k$, worin A, b und k Konstanten sind, oder wenn $\alpha = \frac{p}{q}$ gesetzt wird, durch die Formel: $N = \frac{A}{p^2}(mp+q)^2 + c$, worin p und q kleine ganze Zahlen sind, oder noch einfacher durch die Formel $N = A' m^2 + c$.

Während die Formel der Bande nur für einen beschränkten Bereich von Schwingungszahlen die Beobachtungen genau wiedergibt, ist die Formel der Bandengruppe $N = B n^2 + \beta$ für ein ausgedehntes Gebiet von Wellenlängen giltig.

Die Teilung eines Bandenspektrums in Bandengruppen stützt sich nicht allein auf Beziehungen zwischen den Wellenzahlen, sondern auch auf ausgeprägte physikalische Merkmale, und gerade diese waren es, welche den Weg zur Entdeckung jener Beziehungen zeigten. Alle Banden derselben Gruppe haben nämlich dieselben Eigentümlichkeiten, z. B. gewisse strukturelle Abweichungen und zwei verschiedene Gruppen haben verschiedene Eigentümlichkeiten; wenn z. B. ein Glied einer Bande fehlt oder als Duplett auftritt, so tun das gleiche die entsprechenden Glieder der anderen Banden innerhalb derselben Gruppe.

Die allgemeine Formel eines Bandensystems

$$N = f(n^2, p^2) \times m^2 + B n^2 + \varphi(p^2)$$

ist von Deslandres als vorläufig bezeichnet worden; insbesondere ist $f(n^2, p^2)$ der Differentialquotient nach m^2 für $m = 0$ einer wahrscheinlich komplizierten Funktion $F(m^2, n^2, p^2)$. Die Formel $N = A(m+\alpha)^2 + c$ stellt also ein Differentialgesetz dar, und so erklären sich wohl die für große Werte von m wachsenden Differenzen zwischen den beobachteten und den berechneten Wellenzahlen.

Es sei noch auf die Ausführungen von H. Deslandres verwiesen über die Analogie in dem Vorkommen dreier Parameter (m^2, n^2, p^2) zwischen der Struktur eines Bandenspektrums und